AUS DER PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN ABTEILUNG DES CHEMISCHEN INSTITUTS DER UNIVERSITÄT BRESLAU.

EIN BEITRAG ZUR KENNTNIS DES THALLOHYDROXYDS UND DIE THERMISCHE BILDUNG DES KALIUM-MANGANATS AUS BRAUNSTEIN UND KALIUM-HYDROXYD.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER KÖNIGL. UNIVERSITÄT BRESLAU

EINGEREICHT UND MIT IHRER GENEHMIGUNG VERÖFFENTLICHT

VON

FRITZ BAHR

AM 18. SEPTEMBER 1911, VORMITTAG 11 UHR
IM MUSIKSAAL DER UNIVERSITÄT

VORTRAG:

„ÜBER DIE WIRKLICHE EXISTENZ DER MOLEKÜLE“

UND PROMOTION.

LEIPZIG UND HAMBURG
VERLAG VON LEOPOLD VOSS
1911.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Breslau.

Referent: Professor Dr. von Braun.

Das mündliche Examen hat stattgefunden am 29. Juli 1911.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543115_0044

Inhaltsübersicht.

		Seite
I. Teil:	Ein Beitrag zur Kenntnis des Thallohydroxyds	7
	Experimentelles	11
I.	Herstellung des festen Thallohydroxyds	11
II.	Vergleichende Löslichkeitsbestimmungen des Thallohydroxyds und des Thallooxyds	15
III.	Messung der Dissoziationsspannungen des TlOH	18
	Lichtempfindlichkeit des Thallohydroxyds	25
	Zusammenfassung	26
II. Teil:	Die thermische Bildung des Kaliummanganats aus Braunstein und Kaliumhydroxyd	27
	Experimentelles	29
	Die Dissoziationsdrucke der Manganimanganate	32
	Theoretisches	45
	Zusammenfassung	50

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn

Professor Dr. **Abegg**

begonnen und nach seinem am 3. April 1910 erfolgten unerwarteten Hinscheiden zu Ende geführt. Das Andenken an den vorzüglichen Lehrer und die liebenswürdige Persönlichkeit des Verstorbenen wird mir stets ein wertvoller Besitz sein.

Die Anregung zum zweiten Teile verdanke ich Herrn

Professor Dr. **Sackur,**

dem ich für sein grofses Interesse, mit welchem er meine Arbeiten zu fördern bestrebt war, sowie für sein mir stets bewiesenes Wohlwollen meinen wärmsten Dank ausspreche.

I. Teil.

Ein Beitrag zur Kenntnis des Thallohydroxyds.

Zehn Jahre nachdem Guldberg und Waage den heute herrschenden Anschauungen über das Wesen des chemischen Gleichgewichtes durch das Gesetz „der chemischen Massenwirkung“ die erste und erfolgreichste mathematische und für die quantitative Erforschung der chemischen Vorgänge brauchbare Formulierung erteilt hatten, zeigte Willard Gibbs,[1] dafs es möglich ist, alle Fälle von Gleichgewicht auch ohne jede spezielle Annahme über den molekularen Zustand der beteiligten Substanzen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zu betrachten, und ihre Gesetzmäfsigkeiten lediglich mit Hilfe der Grundsätze der Thermodynamik festzulegen. Das Ergebnis seiner rein theoretischen und leider durch das Fehlen jeder faſslichen Erläuterung am Beispiel dem Verständnis nur schwer zugänglichen Arbeiten ist bekannt unter dem Namen der „Phasenregel“; dieselbe besagt: „Für jedes im Gleichgewicht befindliche heterogene System übersteigt die Summe der Phasen P und der Freiheitsgrade F die Anzahl der das System bildenden Komponenten n um zwei Einheiten.“ In Formel:

$$P + F = n + 2.$$

Unter Phasen verstehen wir durch sichtbare Grenzflächen getrennte Teile des Systems, die voneinander verschieden, aber in sich homogen sind. Als Komponenten wählen wir die kleinste Anzahl von unabhängig veränderlichen Bestandteilen, durch welche die Zu-

[1] Trans. Conecticut. Acad. 1874—78.

sammensetzung jeder an dem Gleichgewichtszustande beteiligten Phase in Form einer chemischen Gleichung ausgedrückt werden kann. Die Zahl der Freiheitsgrade ist gleich der Zahl der unabhängigen Veränderlichen, welche den Zustand des Systems bestimmen.

Betrachten wir einen einfachen Dissoziationsvorgang nach dem Schema

$$C = A + B$$

und nehmen an, dafs das eine der Reaktionsprodukte ein Gas ist, dessen Druck wir messen können, so lehrt die Phasenregel, dafs zu jeder Temperatur ein ganz bestimmter Gasdruck gehört, sobald alle drei Reaktionsteilnehmer *A*, *B* und *C* zugegen sind, vorausgesetzt, dafs dieselben nicht miteinander vollkommen mischbar sind, also drei getrennte Phasen bilden. Wird die Temperatur geändert, so ändert sich auch der Druck im entsprechenden Mafse, und versuchen wir denselben konstant zu halten, so ist das vollkommene Verschwinden der einen nicht gasförmigen Phase die unmittelbare Folge. Aus diesem Grunde beobachten wir unter den gewöhnlichen Bedingungen lebhafte Gasentwickelung und rasche Zersetzung, sobald der Dissoziationsdruck die Gröfse von einer Atmosphäre erreicht oder überschritten hat; die zugehörige Temperatur heifst der Dissoziationspunkt der betreffenden Verbindung.

In vorliegender Arbeit wurde das Gleichgewicht:

$$\text{Thallooxyd} + \text{Wasser} = \text{Thallohydroxyd}$$

$$Tl_2O + H_2O \rightleftarrows 2TlOH$$

einem eingehenden Studium unterzogen. Die ersten Versuche, die Dissoziationsdrucke des TlOH zu messen, wurden im Jahre 1908 im hiesigen Universitätslaboratorium von John Johnston angestellt. Derselbe erhielt jedoch für dieselben keine übereinstimmenden Werte, so dafs er von der Veröffentlichung seiner Resultate Abstand nahm und sich in seiner diesbezüglichen Arbeit[1] mit dem Hinweis begnügt, dafs bereits bei 100° C das TlOH einen erheblichen Dissoziationsdruck erkennen läfst.

Berechnung des Dissoziationspunktes nach Nernst.

Die bekannte Gleichung:

$$\frac{d \ln p}{d T} = -\frac{Q}{R T^2},$$

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 62, 330.

in welcher P den Gasdruck, T die absolute Temperatur und Q die bei dem betreffenden Vorgang entwickelte Wärmemenge bedeutet, liefert bei der Integration:

$$\ln p = \frac{Q}{RT} + C.$$

Der angenäherte Verlauf der Dampfdruckkurve ist also, vorausgesetzt dafs Q experimentell bestimmbar und innerhalb des in Frage kommenden Temperaturgebietes nur wenig veränderlich ist, durch obige Gleichung festgelegt, sobald es uns gelungen ist, irgend einen Wert von p durch das Experiment zu finden. Im anderen Falle enthält die Gleichung aufser der unbekannten p noch die Integrationskonstante C, über deren Wert wir zunächst nichts wissen. Nernst hat auf Grund seiner Fundamentalanschauungen über die Zusammenhänge zwischen freier Energie und Wärmetönung eines Vorganges, sowie über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen des festen und flüssigen Aggregatzustandes einen Weg gefunden, um diese Integrationskonstante[1] zu ermitteln. Die von ihm gebildete Näherungsformel lautet:

$$\log p = \frac{Q}{2.3 \cdot RT} + 1.75 \log T + C, \tag{1}$$

in welcher nun C eine Integrationskonstante bedeutet, die beim Auftreten eines bestimmten Stoffes als Gasphase für die verschiedensten Dissoziationsprozesse einen stets gleichbleibenden Wert besitzt. Nernst gibt für Wasserdampf den Wert 3.6 an.

Die Hydratationswärme des Thallohydroxyds wurde von J. Thomsen[2] zu 3.23 Cal. gefunden. Addieren wir zu dieser die Verdampfungswärme des Wassers bei 100° gleich 9.65 Cal., so ist Q gleich 12.88 Cal. die angenäherte Reaktionswärme des Vorganges

$$Tl_2O + H_2O = 2TlOH$$

bei 100° C.

Setzt man diesen Wert für Q und ebenso den obigen Wert für C in die Gleichung (1) ein und nimmt für T den Wert 350° abs. = 77° C an, so ergibt sich ein Dissoziationsdruck von einer Atmosphäre.

In allen Fällen, in denen der Dissoziationspunkt eines wasserlöslichen Hydrats unterhalb oder in unmittelbarer Nähe von 100° C

[1] *Göttinger Nachrichten* **1906**, S. 5.
[2] *Journ. prakt. Chem.*, N. F. **12**, 98.

gelegen ist, verliert derselbe seine Bedeutung und an seine Stelle tritt der Umwandlungspunkt, dessen Lage charakterisiert wird als diejenige Temperatur, bei welcher der Dissoziationsdruck des Hydrats gleich dem Dampfdruck seiner gesättigten Lösung ist, so dafs sich das Hydrat in Gegenwart der Lösung in das Anhydrid umwandeln mufs. Zahlreiche Methoden gestatten es, diesen Umwandlungspunkt experimentell zu bestimmen. — Hatte es sich also als unmöglich herausgestellt, durch direkte Messung zur Kenntnis der Dissoziationsdrucke des TlOH zu gelangen, so schien sich hier der Forschung ein neuer Weg zu öffnen. Im vorliegenden Falle wurde von den bekannten Methoden diejenige der Löslichkeitsmessung verwendet. Betrachten wir ein beliebiges System, bestehend aus einer flüssigen Phase und einem in derselben begrenzt löslichen festen Stoff, welcher innerhalb des zu untersuchenden Temperaturgebietes in zwei enantiotropen Formen existiert, oder imstande ist, mit dem Lösungsmittel zwei verschiedene Verbindungen einzugehen, so finden wir gewisse Eigenheiten in der Löslichkeitskurve derselben. Jede kristallinische Modifikation einer Substanz hat ihre eigene Löslichkeit, und da die verschiedenen Formen am Umwandlungspunkt nebeneinander im Gleichgewicht mit den im Dampfraum herrschenden Zuständen sind, so müssen sie es auch mit ihrer Lösung sein, oder was dasselbe ist, ihre Löslichkeitkurven müssen sich an diesem Punkte schneiden. Das Gesamtbild der Kurve zeigt also einen Knick, und zwar in den meisten Fällen so, dafs dieselbe vor dem Umwandlungspunkt steiler ansteigt, als dahinter. Geht man von einer der enantiotropen Formen aus und nähert sich dem Umwandlungspunkte, so gelingt es oft infolge der Trägheit, mit welcher die Umwandlung in der Nähe des Gleichgewichtspunktes vor sich geht, denselben zu überschreiten und für die eine oder andere nunmehr labil gewordene Form eine Lösung zu erhalten, die in bezug auf die bei der betreffenden Temperatur stabile Form übersättigt ist. Unter der Voraussetzung also, dafs zufolge des aus der Nernstschen Formel berechneten Dissoziationspunktes von 77° C eine Umwandelung des TlOH in Tl_2O unter der Lösung möglich ist, hätten sich für ein gewisses dem Umwandlungspunkt naheliegendes Gebiet verschiedene Löslichkeiten für TlOH und Tl_2O ergeben müssen. Aus diesem Grunde wurde eine Reihe von Löslichkeitsversuchen in dem Intervall von 0—100° C angestellt, bei denen einerseits TlOH, andererseits Tl_2O als Bodenkörper fungierten und deren Ergebnisse im experimentellen Teil angeführt sind.

Das Experiment hat gezeigt, dafs innerhalb des untersuchten Temperaturgebietes keine Differenzen auftreten, welche die Grenzen der Versuchsfehler überschreiten. Da sich einer genauen Bestimmung der Löslichkeit des TlOH schon bei Temperaturen nahe unter 100° aufserordentliche Schwierigkeiten entgegenstellten, einerseits wegen der grofsen Aktivität des TlOH, andererseits auch infolge der geringen Mengen Substanz, die für diese Versuche zur Verfügung standen, so schien es aussichtslos, bei höheren Temperaturen unter Druck exakte Resultate erzielen zu wollen. Die Versuche, durch das Studium der Löslichkeitsverhältnisse des Thallohydroxyds zur Kenntnis seiner Dissoziationsspannungen zu gelangen, müssen demnach als gescheitert betrachtet werden. Doch gelang es im folgenden ein Thalliumhydroxyd herzustellen, das sich wahrscheinlich durch gröfsere Reinheit von dem von Johnston erhaltenen unterschied, und welches bei direkter Messung der Dissoziationsdrucke nach der von Johnston angewandten Methode leicht reproduzierbare und theoretisch brauchbare Werte lieferte.

Experimentelles.

Als Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen wurde metallisches Thallium von Kahlbaum verwendet, welches aufser den stets anhaftenden ca. 0.5% Blei keine analytisch erkennbaren Verunreinigungen enthielt. Der Gehalt der Thalliumlauge an gelöstem TlOH wurde stets durch Titration mit Schwefelsäure und Methylorange als Indikator bestimmt.

I. Herstellung des festen Thallohydroxyds.

Der Gewinnung eines vollständig reinen Thallohydroxyds stellen sich allerhand Schwierigkeiten entgegen. Die in der atmosphärischen Luft enthaltene Kohlensäure wird von Thalliumlauge begierig absorbiert und mufs daher sorgfältig abgeschlossen werden; auch der Sauerstoff der Luft ist nur solange unschädlich, als die Lauge stets mit metallischem Thallium in Berührung bleibt; ist dieses nicht der Fall, so tritt rasch weitere Oxydation des TlOH zu $Tl(OH)_3$ ein, welches dann als schwarze Trübung die Lösung verunreinigt. Glas wird von Thalliumlauge aufserordentlich stark angegriffen. Versuche haben gezeigt, dafs während 12 stündigem Erhitzen einer 1.5-norm. Lösung von TlOH auf 100° C im zuge-

schmolzenen Reagenzrohr die Hälfte des in der Lösung enthaltenen TlOH als schön gelb kristallinischer Körper von der Formel $2Tl_2O.SiO_2$ abgeschieden wird. Nur in der Kälte und auch dann nur, wenn die Lösungen nicht viel länger als 24 Stunden in den Glasgefäfsen verweilen, kommt die gelöste Kieselsäure analytisch nicht in Betracht.

Johnston hatte sein Thalliumhydroxyd durch Auflösen von Thalliummetall in Schwefelsäure und Versetzen der so erhaltenen Lösung mit Bariumhydroxyd erhalten. Diese Methode ist aber nicht besonders vorteilhaft. Da man wegen der geringen Löslichkeit des Thalliumsulfats stets nur sehr verdünnte Lösungen des Hydroxyds erhält, so ist man genötigt, wenn es sich darum handelt, gröfsere Mengen desselben herzustellen, mit ganz enormen Lösungsquantitäten zu arbeiten. Das Trennen der Lösung vom Niederschlage ($BaSO_4$) verursacht ziemliche Schwierigkeiten, zumal da es ebenso wie auch das Einengen der Lösung aus obigen Gründen unter sorgfältigem Ausschlufs der atmosphärischen Luft erfolgen mufs. Nun ist bekannt, dafs metallisches Thallium sich in Wasser bei Gegenwart von Sauerstoff unter langsamer Absorption desselben und Bildung von Thallohydroxyd auflöst; die anfänglichen Versuche ergaben jedoch, dafs diese Auflösung nur sehr langsam vonstatten geht. Wenn Luftblasen durch eine Röhre mit Wasser geschickt wurden, in der das in Scheibchen geschnittene Metall locker aufgeschichtet war, so erhielt man erst nach ca. 40 Tagen 50 ccm einer bei Zimmertemperatur gesättigten, d. h. ca. 1.5-norm. Lösung von TlOH. Verschiedene Verbesserungen des Apparates, der zum Auflösen des Metalls diente, und die Anwendung von reinem Sauerstoff ermöglichten schliefslich eine Ausbeute von ca. 25 ccm einer 1.5-norm. Lösung in 6 Tagen. Wirklich brauchbar aber wurde diese Darstellungsmethode erst nach Konstruktion einer Schüttelvorrichtung, in welcher das auf der Drehbank in feine Späne gedrehte Metall mit Wasser und sorgfältig gereinigtem Sauerstoff heftig durcheinander geschüttelt wurde. In Fig. 1 ist die angewandte Schüttelvorrichtung dargestellt. Das aus Jenaer Glas gefertigte Gefäfs *G* ist an der Schüttelvorrichtung *S* befestigt, die sich in wagerechter Richtung bewegt, und ist in seinem unteren Teile zur Hälfte mit Wasser gefüllt, in dem sich die Drehspäne des Metalls befinden. Durch das eine Ende *A* desselben wird der Sauerstoff eingeleitet, während das andere Ende *B* mit einem Stopfen und einem Natronkalkrohr *C* verschlossen ist. Mit diesem Apparat

gelang es, in 2 Stunden 25 ccm einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung zu erhalten. Wurde die gesättigte Lösung weiter geschüttelt, so schied sich festes Thallohydroxyd als feinkristallinische gelbe Masse aus.

Bei dieser Methode geht nun auch allerdings das im Thallium enthaltene Blei wahrscheinlich als Thalliumplumbat in Lösung, und es ist interessant und erwähnenswert, dafs sich dieser Bleigehalt der Thalliumlauge beim Titrieren derselben mit Schwefelsäure in einer eigenartigen Weise bemerkbar macht. In dem Augenblick nämlich, wo die basische Reaktion aufhört, also noch ehe der Farbumschlag

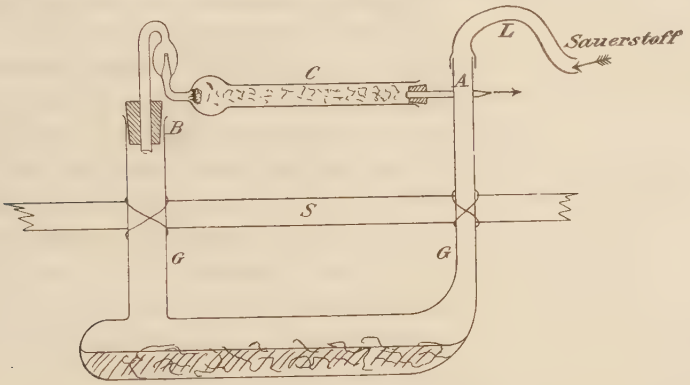

Fig. 1.

der Methylorange erfolgt, tritt ein weifser, dem Bariumsulfat ähnlicher Niederschlag auf, der sich in einer Spur von Lauge wieder völlig klar auflöst. Blinde Versuche mit gänzlich reiner Thalliumlauge und künstlich zugesetztem Bleiacetat haben gezeigt, dafs diese Ausfällung schon bei Anwesenheit der geringsten Spuren von Blei erfolgt, bei Bleikonzentrationen, die noch weit unterhalb derjenigen Konzentrationen liegen, bei welcher eine Ausfällung von Bleisulfat theoretisch möglich wird. Der ganze Vorgang ist nur durch Bildung eines sehr schwer löslichen Doppelsalzes Blei-Thalliumsulfat zu erklären, das sich bei Hinzufügung von Lauge wieder in $PbSO_4$ und TlOH zersetzt. Es wurden daher Versuche angestellt, den entstandenen Niederschlag zu analysieren. Es zeigte sich dabei, dafs beim Auswaschen der Thalliumgehalt des Niederschlages zwar langsam, aber stetig abnimmt, so dafs es unmöglich war, Produkte von konstanter Zusammensetzung zu erhalten. Wahrscheinlich ist das Doppelsalz nur in Lösungen von bestimmter Tl-Konzentration beständig und spaltet sich in Wasser.

Es handelte sich also zunächst darum, das Blei aus der Thalliumlauge zu entfernen und da zeigte es sich zum Glück, dafs schon bei einmaligem Umkristallisieren des TlOH das Blei restlos in der Mutterlauge verbleibt. Es wurde zu diesem Zweck der Inhalt des oben beschriebenen Gefäfses durch ein kleines Asbestfilter in eine Porzellanschale gedrückt und im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd zum Teil eingedunstet, bis sich eine gröfsere Menge der nadelförmigen reingelben Kristalle des TlOH ausgeschieden hatte. Zum Zwecke der Trennung der entstandenen Kristalle von der stark bleihaltigen Mutterlauge wurde nun eine Einrichtung benutzt, die in Fig. 2 wiedergegeben ist. Die Goochtiegelallonge *A*, in der sich ein Platingoochtiegel befindet, ist auf eine Saugflasche aufgesetzt und mit einer Kapsel umschlossen, die aus den mit einem Schliff aufeinandergesetzten Glasglocken *C* und *D* besteht. Die obere Glasglocke *D* ist mit einem Hahn *H* für Gaszuführung und mit einem Tropftrichter *T* versehen, der senkrecht über dem Goochtiegel angebracht ist. Die Mutterlauge mit den Kristallen wird in den Goochtiegel gebracht und unter Zuführung eines langsamen Wasserstoffstromes abgesaugt; dann wird, um die Kristalle zu waschen, durch den Tropftrichter *T* zunächst eisgekühltes Wasser, später Alkohol gegeben, und zuletzt das Hydroxyd im Wasserstoffstrome getrocknet. Das so erhaltene Thallohydroxyd ist rein gelb und seine Analyse entspricht genau der Formel TlOH. Schon nach etwa 2—3 tägigem Verweilen im Vakuumexsikkator über KOH verliert es jedoch seine gelbe Farbe, teils weil es sich unter dem Einflufs des stets in den Exsikkator eindringenden Sauerstoffs oberflächlich zu Tl_2O_3 oxydiert, teils auch, weil es ganz allmählich sein Hydratwasser an das Trockenmittel abgibt. Aus diesem Grunde wurden alle Untersuchungen stets mit frisch hergestelltem TlOH ausgeführt, was bei der Einfachheit der beschriebenen Methode keine grofsen Schwierigkeiten bereitete.

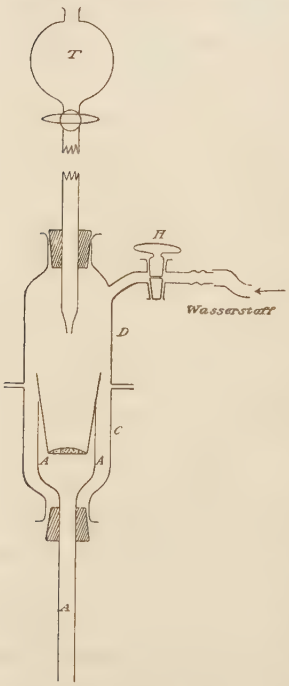

Fig. 2.

II. Vergleichende Löslichkeitsbestimmungen des Thallohydroxyds und des Thallooxyds.

Das für die folgenden Untersuchungen benötigte Thallooxyd wurde hergestellt, indem Thallohydroxyd in ein durch einen Trockenschrank geführtes Verbrennungsrohr gegeben und im Stickstoffstrom auf 150—200° C erhitzt wurde. Die Dehydratation geht bei dieser Temperatur fast momentan vonstatten, indem das gelbe Hydroxyd eine stahlähnliche blauschwarze Färbung annimmt. Bis zu einer Temperatur von 40° wurden die Löslichkeitsbestimmungen im Thermostaten ausgeführt. Eine Gaswaschflasche wurde in ihrem Inneren mit Hartparaffin überzogen und mit Wasser und einer hinreichenden Menge TlOH beschickt. Die beiden Rohrenden *A* und *B* (Fig. 3) waren mit einem Y-Stück *C* mit den Hähnen *D* und *E* versehen, durch das die Flasche mit einem Kippschen Apparat für Wasserstoffentwickelung in Verbindung stand. Wurde die Temperatur geändert, und sollte sich die entsprechende Löslichkeit einstellen, so wurde *A* mit einem Gummistück verschlossen und der Gashahn *D* ein wenig geöffnet, so dafs die Flüssigkeit durch einen langsamen Wasserstoffstrom gerührt wurde. Zur Bestimmung des TlOH-Gehaltes wurde dann *B* geschlossen und bei *A* ein sehr genaues Pyknometer von 1.673 ccm Inhalt angebracht; mit Hilfe des durch den Hahn *E* zuströmenden Wasserstoffs wurde die Flüssigkeit in das Pyknometer gedrückt. Bei Temperaturen über 40° war diese Anordnung nicht mehr brauchbar, da beim Überleiten in das Pyknometer die Flüssigkeit Kristalle ausschied. Aus diesem Grunde wurde eine Versuchsanordnung benutzt, die in Fig. 4 wiedergegeben ist. In dem Mantel des doppelwandigen Kupferzylinders *K*, dessen Inneres mit einer konzentrierten Salzlösung gefüllt ist, die durch Luft gerührt wird, befindet sich die Heizflüssigkeit *H*. In die Salzlösung taucht ein Gefäfs aus Jenaer Geräteglas *G*, welches mit

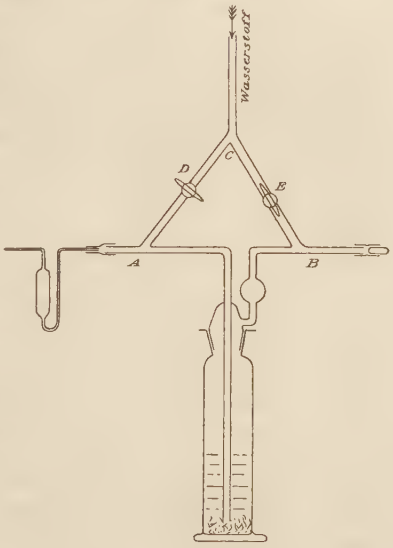

Fig. 3.

Wasser und einem Überschufs der Substanz beschickt wurde. Zu Anfang war durch den das Gefäfs verschliefsenden Gummistopfen ein Gaseinleitungsrohr geführt, und ein durch dasselbe geschickter Wasserstoffstrom bewirkte die Rührung des Inhaltes. Sollte die Konzentration der Lösung gemessen werden, so wurde das Gaseinleitungsrohr herausgezogen und rasch durch ein an seinem unteren Ende mit einem kleinen Asbestfilter versehenes Kapillarrohr *A* ersetzt. Mittels eines durch das Rohr *C* eintretenden Wasserstoffstromes wurde dann ein Teil der Lösung in ein zweites doppelwandiges Gefäfs aus Glas *B* übergepreſst, dessen innerer Durchmesser nur 9 mm betrug. Der Mantel dieses Gefäfses war mit derselben Heizflüssigkeit wie der des Kupfergefäfses gefüllt. Um das Auskristallisieren der Lösung in der Kapillare zu vermeiden, wurde diese vor dem Überleiten mit der Bunsenflamme ein wenig angewärmt. Die Versuchsflüssigkeit wurde also bis zum Aufenthalt in dem sehr tiefen und engen Gefäfs *B* mit keiner atmosphärischen Luft in Berührung gebracht. Aus diesem wurde sie dann rasch mit einer sehr genauen Kapillarpipette von ca. 1 ccm Inhalt hochgesogen. Da der Ausdehnungskoeffizient der Lauge ziemlich grofs ist, und daher gegen den des Glases berücksichtigt werden mufste, so war die angewandte Pipette mit einer ganzen Reihe von Marken versehen, bis zu deren oberster die heifse Flüssigkeit aufgesaugt wurde, während dann derjenige Teilstrich abgelesen wurde, den der Meniskus des Inhaltes nach dem Erkalten erreicht hatte. Die hierbei sich ausscheidenden Kristalle verstopften oft die Kapillare, so dafs zumeist vor dem Auslaufenlassen und Ausspülen der Pipette nochmals angewärmt werden mufste. Versuche haben ergeben, dafs die durch die Pipettierung verursachten Ungenauigkeiten einen Fehler von 0,3 % nicht übersteigen.

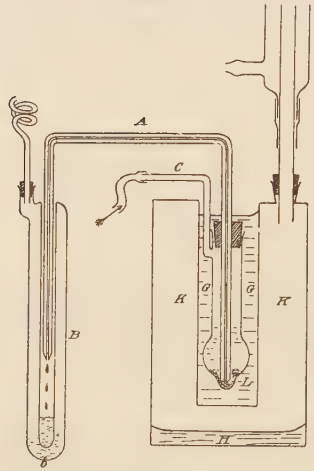

Fig. 4.

Da die äufseren Umstände bei den bis 40° gemachten Untersuchungen es leicht zuliefsen, wurde auch das spezifische Gewicht der erhaltenen Laugen bestimmt. In Tabelle 1 sind die erhaltenen Resultate wiedergegeben. Die 1. Kolonne enthält die Temperatur

in Celsiusgraden, die 2. das Gewicht der abgemessenen 1.673 ccm Lauge, die 3. das spezifische Gewicht bei 15° C bezogen auf Wasser von 4°, die 4. und 5. die bei Anwendung von TlOH bzw. Tl_2O gefundenen Normalitäten.

Tabelle 1.

t in °	Gewicht der Lösung	s^{15}_4	n TlOH	n Tl_2O
0	2.058	1.231	1.151	1.150
18.5	2.2044	1.317	1.554	1.552
19.5	2.211	1.322	1.582	1.584
29	2.296	1.342	1.803	1.803
32.1	2.3064	1.377	1.861	1.863
33.1	2.3465	1.400	1.967	1.966
36	2.3703	1.417	2.075	2.071
40	2.424	1.446	2.240	2.244

Als Heizflüssigkeiten für die zweite Bestimmungsmethode wurden verwendet:

Allylchlorid	Sdp. 46°
Dichloräthylen	„ 55
Chloroform	„ 61
Methylalkohol	„ 66
Benzol	„ 80
Benzol-Toluolgemisch	„ 91
Wasser	„ 100

Es ist dabei zu bemerken, dafs die Temperatur der Salzlösung stets 1—1.5° unter der der Heizflüssigkeit liegt, doch war sie auf ca. $^1/_{10}$° konstant. Die Resultate finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2.

t in °	n TlOH	n Tl_2O
44.5	2.442	2.451
54.1	2.940	2.932
59.4	3.281	3.274
64.6	3.601	3.613
78.5	4.673	4.660
90.0	5.705	5.694
99.2	6.708	6.721

Wie ersichtlich sind die mit Hilfe der zweiten Methode erhaltenen Werte nicht so aufserordentlich genau, wie die der ersten, doch lassen ihre Abweichungen keine einheitliche Tendenz erkennen.

Die Löslichkeiten der beiden Bodenkörper sind also innerhalb des ganzen untersuchten Temperaturgebietes identisch. Fig. 5 zeigt das Bild der Löslichkeitskurve des TlOH. Sie besitzt einen ganz normalen Verlauf und läfst nicht die leiseste Andeutung eines unstetigen Anstiegs erkennen.

Löslichkeitskurve des Thallohydroxyds in H_2O.

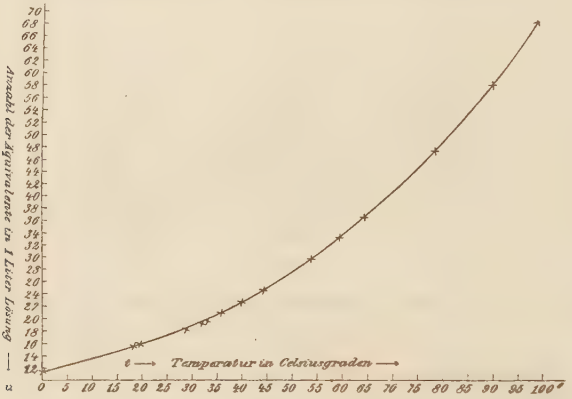

Fig. 5.

Daraus mufste geschlossen werden, dafs der Dissoziationspunkt des Thallohydroxyds aller Wahrscheinlichkeit nach bei noch höheren Temperaturen liegt, bei denen die gesättigte Lösung unter normalen Bedingungen nicht mehr existenzfähig ist.

War es also auf dem hier beschrittenen Wege nicht gelungen, zur Kenntnis des Umwandlungspunktes

$$2TlOH \rightleftharpoons Tl_2O + H_2O$$

zu gelangen, so sind doch die nicht ganz uninteressanten Löslichkeitsverhältnisse des TlOH einem eingehenden Studium unterzogen worden, und es ist interessant um wie viel löslicher das Thallohydroxyd ist, als sämtliche Thalliumsalze. Doch ist diese Erkenntnis keineswegs überraschend, sie zeigt vielmehr, dafs auch hier wie in vielen anderen Fällen eine grofse Ähnlichkeit zwischen dem einwertigen Thallium und den Alkalimetallen besteht, bei welchen gleichfalls die Löslichkeit der Hydroxyde diejenige ihrer Salze bei weitem übersteigt.

III. Messung der Dissoziationsspannungen des TlOH.

Da Johnston in seiner Arbeit gar keinen numerischen Wert für die von ihm gemessenen Drucke angibt, so schien es ratsam,

seine Experimente zu wiederholen. Erstaunlicherweise stellte sich dabei heraus, dafs das nach der oben angegebenen Methode hergestellte Thallohydroxyd ohne grofse Schwierigkeiten brauchbare Druckwerte lieferte. Zur Ausführung der Druckmessung wurde ein Apparat konstruiert, der im wesentlichen dem von JOHNSTON bereits angewendeten gleicht, und welcher in Fig. 6 schematisch dargestellt wird.

Die Kugel *K* ist mit dem Barometer durch das U-Rohr *N* und ein gerades Rohrstück verbunden. Von letzterem zweigt ein zur Pumpe führendes Rohr ab, welches die Hähne *B* und *C* trägt. Zwischen *B* und *C* zweigt ein mit dem Hahne *A* versehenes Rohr ab, das zur Kugel *L* führt. Diese ist tiefer als der tiefste Punkt des U-Rohres *N* und enthält genügend Quecksilber um beide Schenkel von *N* einige Zentimeter hoch füllen zu können, wenn in *L* Überdruck herrscht.

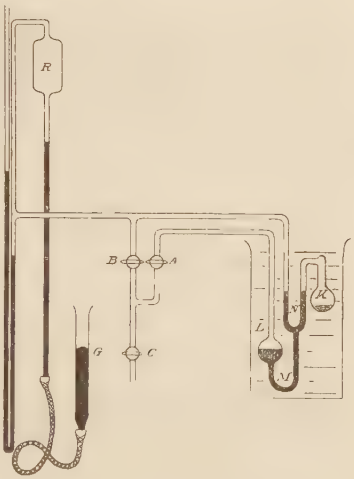

Fig. 6.

Dieses Quecksilber schiefst den Raum, welcher kondensierbaren Wasserdampf enthält, von demjenigen ab, in dem sich die mit dem Wasserdampf ins Druckgleichgewicht zu bringende Luft befindet. Die rechte Hälfte des Apparates befindet sich in einem grofsen mit Paraffinöl gefüllten Becherglas, das mit Thermometer und Rührvorrichtung versehen ist und mittels Eisendrahtspiralen durch den elektrischen Strom geheizt wird.

Um einen Versuch auszuführen, wird die Substanz in die Kugel *K* eingeführt, und dieselbe zugeschmolzen. Während sämtliche Hähne geöffnet sind, wird evakuiert, wozu eine Sprengelpumpe diente. Es zeigte sich hierbei, dafs man bei 0° fast vollständiges Vakuum erhielt, da bei dieser Temperatur die Zersetzungsgeschwindigkeit des TlOH noch sehr gering ist.

Sobald der Apparat luftleer war, wurde der Hahn *B* geschlossen und durch *C* und *A* Luft einströmen gelassen, bis das Quecksilber in *L* die beiden Schenkel des U-Rohres bis ungefähr zur Hälfte füllte.

Mit Hilfe der drei Hähne wurde dann im Verlauf der Messung der Druck innerhalb sämtlicher Teile des Apparates so reguliert, dafs das Quecksilber in den Schenkeln des U-Rohres gleich hoch stand, und der zu bestimmende Druck am Manometer abgelesen. Zwecks feinerer Regulierung war an dem Manometer noch ein Druckregulator R angebracht, in welchem ein abgeschlossenes Luftquantum durch Heben und Senken des mit Quecksilber gefüllten Gefäfses G komprimiert und dilatiert werden konnte.

Versuchsergebnisse.

Vor Beginn des Versuches wurde das in der Kugel K befindliche TlOH bei Wasserstrahlpumpenvakuum durch Wedeln mit einer Bunsenflamme zum Teil dehydratisiert.

Die mit frischer Substanz ausgeführten Messungen erwiesen sich stets etwas zu hoch, was leicht durch Spuren von Luft oder Wasser erklärt werden kann, welche den Kristallen auf irgendeine Weise anhaften. War der Druck von ca. 1 Atm. erreicht worden, so ging derselbe bei langsamem Abkühlen in 12 Stunden nur auf 30—40 mm zurück. Wurde dann nochmals evakuiert, so fielen die folgenden Werte stets um 20—30 mm niedriger aus, während jeder weitere Versuch Werte lieferte, die um nicht mehr als 2—5 mm voneinander abwichen, und zwar stets nach verschiedenen Richtungen, so dafs als Fehlerquelle die Ungenauigkeiten in der Tempe-

Tabelle 3.

t in °	p	t_w	t_w berechnet
46.3	13?	15.6	—
71.5	23	24.8	25.1
79.1	42	35.0	33.5
83.2	53	39.4	38.0
89.5	73	45.6	45.0
91.8	83	48.1	47.5
97.3	110	53.7	53.5
101.6	135	58.0	58.2
105.4	163	62.0	62.3
110.6	212	67.8	68.1
116.5	279	74.2	74.5
122.2	364	80.65	80.5
130.0	509	89.2	89.2
135.7	673	95.6	95.8
140.0	770	100.6	100.5

raturablesung zu betrachten sind. Bei hohen Temperaturen waren die Abweichungen gröfser, bei niedrigen kleiner, was allerdings nur bis etwa 80° C herab gilt. Unter 80° C ist die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung so gering, dafs die während der längeren Zeiträume, die hierzu benötigt werden, eintretenden Temperaturschwankungen eine mehr als auf 5—10% genaue Bestimmung der Dissoziationsdrucke verhindern. Bei diesen Temperaturen wird durchschnittlich erst in 2—3 Stunden Gleichgewicht erreicht.

Zwischen 80 und 100° C stellt sich in 30—45 Minuten Gleichgewicht ein, bei Temperaturen über 100° C sind nur etwa 10 bis 15 Minuten erforderlich.

In Tabelle 3 ist eine Reihe von Werten wiedergegeben, deren jeder das Mittel aus verschiedenen Messungen darstellt. Die bei hohen Temperaturen gemessenen Drucke dürfen als sehr genau angesehen werden, da ihre Werte bei verschiedenen Versuchen, bei denen es gelang dieselbe Temperatur zu erreichen, was stets als ein Spiel des glücklichen Zufalls gelten darf, auf weniger als 1 mm mit einander übereinstimmten.

t bedeutet die Temperatur in Celsiusgraden, p den Dissoziationsdruck des TlOH und t_w diejenigen Temperaturen, bei denen reines Wasser den unter p bezeichneten Dampfdruck besitzt.

Logarithmen der Wasserdampfdrucke des TlOH als Funktion der Temperatur.

Fig. 7.

In Fig. 7 sind die Logarithmen der Dissoziationsdrucke als Ordinaten und die zugehörigen Temperaturen als Abszissen aufgetragen; die so erhaltenen Punkte liegen beinahe auf einer Geraden, da die absolute Temperatur T in dem Intervall von 70—140 ° C nur wenig variiert.

In Fig. 8 ist t als Abszisse und t_w als Ordinate gewählt. Die entstehende Kurve ist ebenfalls eine Gerade. Diese Gerade gehorcht der empirischen Gleichung:

$$t_w = 1.1\ t - 53.5$$

und die aus dieser Gleichung berechneten Werte für t_w sind in der vierten Kolumne der Tabelle 3 unter t_w ber. angegeben.

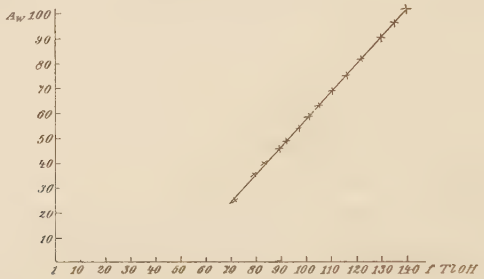

Fig. 8.

Auch Johnston hat in seiner oben erwähnten Arbeit gefunden, dafs die Beziehungen zwischen denjenigen Temperaturen, die zu gleichen Tensionen der von ihm gemessenen Hydroxyde und Karbonate, sowie auch des Wassers gehören, durch gerade Linien dargestellt werden und gibt dafür folgende theoretische Begründung.

Die Gleichung:

$$\frac{d \ln p}{d T} = - \frac{Q}{R T^2}$$

läfst sich integrieren unter der Annahme, dafs die Dissoziations- oder Verdampfungswärme Q von der Temperatur unabhängig ist, und es folgt:

(2)
$$\ln p = \frac{Q}{R T} + C.$$

Setzen wir diese Gleichung an für den Dissoziationspunkt oder Siedepunkt T_0 einer Substanz so ist:

$$\ln 1 = 0 = \frac{Q}{R T_0} + C.$$

Hieraus folgt:

$$C = -\frac{Q}{R\,T_0}.$$

Setzt man diesem Wert die Gleichung (2) ein, so ergibt sich:

$$\ln p = \frac{Q}{R}\left\{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right\}.$$

Entsprechend folgt für eine zweite Substanz:

$$\ln p' = \frac{Q'}{R}\left\{\frac{1}{T'} - \frac{1}{T_0'}\right\}.$$

Für die oben angegebene Relation ist nun $p = p'$ und es folgt:

$$\frac{Q}{R}\left\{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right\} = \frac{Q'}{R}\left\{\frac{1}{T'} - \frac{1}{T_0'}\right\}$$

oder:

$$T = \frac{\frac{Q}{Q'}\,T'}{1 + \frac{T'}{Q'}\left\{\frac{Q'}{T_0'} - \frac{Q}{T_0}\right\}}.$$

Nehmen wir nun an, dafs auf dem Siedepunkt bzw. Dissoziationspunkt befindliche Substanzen sich in korrespondierenden Zuständen befinden, so dürfen wir die Troutonsche Regel anwenden, welche besagt: „Der Quotient von molekularer Verdampfungswärme und Siedepunkt in absoluter Zählung ist nahezu konstant.“ Das würde besagen:

$$\frac{Q'}{T_0'} - \frac{Q}{T_0} = 0$$

und

$$T = \frac{Q}{Q'} \cdot T'.$$

Führen wir jetzt die Temperatur in Celsiusgraden ein, so folgt:

$$t = \frac{Q}{Q'}\,t' + \frac{Q}{Q'}\,273 - 273,$$

setzen wir

$$\frac{Q}{Q'} = a \text{ und } \frac{Q}{Q'} \cdot 273 - 273 = b$$

so folgt für die Gleichung

$$t = a\,t' - b$$

und $$a = \frac{b + 273}{273}.$$

Diese Beziehung ist sowohl im vorliegenden Falle, wie bei den von Johnston aufgestellten Gleichungen nicht erfüllt. So plausibel daher die Erklärung der aufgefundenen linearen Beziehungen mit Hilfe der Troutonschen Regel erscheinen mag, so ist sie doch nur mit Vorsicht aufzunehmen.

Die oben für die Integration der Gleichung:

$$\frac{d \ln p}{d T} = - \frac{Q}{R T^2}$$

angeführte Bedingung Q = konstant darf für einander naheliegende Werte von T_1 und T_2 als erfüllt angesehen werden, für solche ist also

$$\int_{p_2}^{p_1} d \ln p = - \frac{Q}{R} \int_{T_2}^{T_1} 1 / T^2 \, d T$$

oder

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{Q}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}.$$

Bei Umformung und Einführung Briggescher Logarithmen ergibt sich:

(3) $$Q = 4.57 \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Die im Anfang der Arbeit angegebene und von Nernst gefundene Gleichung (1) liefert:

(4) $$Q = 4.57 \, T (1.75 \log T + 3.6 - \log p).$$

In Tabelle 4 sind unter $Q_{\text{ber.}}$ die mit Hilfe von Gleichung (3), und unter Q_N die mit Hilfe von Gleichung (4) berechneten Werte für Q wiedergegeben.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dafs die gegenseitige Übereinstimmung der Werte $Q_{\text{ber.}}$ den Anforderungen der Genauigkeit entspricht, welche an die Methode der Berechnung gestellt werden können. Denn die Werte $T_2 - T_1$ sind stets mit Fehlern behaftet, die leicht einen Betrag von mehreren Prozent erreichen können. Die gute Übereinstimmung der Werte von Q_N ist beachtenswert, da dieselben, bei den von Johnston gemessenen Hydroxyden zumeist mit der Temperatur ansteigen. Zwischen den Werten Q_N, $Q_{\text{ber.}}$

Tabelle 4.

$T_1 - 273$	$T_2 - 273$	$Q_{ber.}$	$T - 273$	Q_N
97.3	105.4	13.9	97.3	15.0
101.6	110.6	14.3	101.6	15.1
101 6	116.5	14.1	110.6	15.3
105.4	116.5	14.4	116.5	15.4
110.6	122.2	14.1	122.2	14.9
116.5	130	13.9	130	15.3
122.2	135.7	14.6	135.7	15.4
130	140	13.6	140	15.3
	Mitttelwert:	14.1		15.2

von Thomsen gef.: 12.88

und Q (experimentell bestimmt) ist im allgemeinen keine allzu grofse Übereinstimmung zu erwarten. Doch weist Johnston in seiner Arbeit darauf hin, dafs gerade bei den Hydroxyden, die schon bei tiefer Temperatur hohe Dissoziationsdrucke liefern (z. B. $Ba(OH)_2 . 8\,aq$ und $Sr(OH)_2 . 8\,aq$), eine recht gute Übereinstimmung dieser Werte enthalten wird.

Wenn man das gleiche auch für das TlOH annimmt, so erscheint es auffallend, dafs sowohl der Wert von Q_N als auch der Wert von $Q_{ber.}$ wesentlich höher liegen, als der von Thomson durch Subtraktion der Lösungswärmen des TlOH und Tl_2O empirisch gefundene Wert 12.88. Eine Tatsache, die damit im Einklang steht, dafs der unter Anwendung der Nernstschen Formel mit Hilfe $Q = 12.88$ zu 77° C gefundene Dissoziationspunkt des TlOH weit unter dem durch das Experiment gefundenen liegt. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dafs der Wert $Q = 12.88$ zu niedrig ist, zumal nach meinen Erfahrungen nur äufserst schwer ein reines Tl_2O erhalten werden kann. Doch müfste dieses erst durch das Experiment bewiesen werden.

Lichtempfindlichkeit des Thallohydroxyds.

Bei meinen Versuchen machte ich die Beobachtung, dafs das anfänglich rein gelbe TlOH sich im luftleeren Raume unter dem Einflufs des Sonnenlichtes verfärbt und allmählich im Laufe von mehreren Stunden eine tief dunkelgraue Färbung annimmt. Die Verfärbung geht anfangs aufserordentlich rasch vor sich, doch verlangsamt sich die Zunahme der Intensität ständig und scheint bei einem gewissen Punkte Halt zu machen, was auf das Bestehen eines

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **62**, 350.

Gleichgewichtes deuten würde. Die Möglichkeit, dafs sich ähnlich wie beim Silber, das Metall aus seinen Verbindungen unter dem Einflufs des Lichtes abzuscheiden vermöchte, scheint mir wegen der grofsen Affinität des Metalles zum Sauerstoff höchst unwahrscheinlich. Leichter schon wäre es möglich, dafs bei der Belichtung der Vorgang

$$3\,TlOH = Tl_2 + Tl(OH)_3$$

eintritt, da derselbe, wie ich aus den Affinitäten berechnet habe die Zuführung einer ziemlich geringen Arbeit erfordert. Es wurde daher versucht, dreiwertiges Thallium in der von Licht bestrahlten Substanz nachzuweisen, doch ohne Erfolg. Interessant wäre es, wenn, was als dritte Möglichkeit in Frage kommt, das Gleichgewicht $2\,TlOH \rightleftarrows Tl_2O + H_2O$ sich unter dem Einflufs des Lichtes verschöbe.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode gefunden, mit Hilfe deren es gelang auf einfache Weise sowohl gesättigte Lösungen des reinen Thallohydroxyds als auch dieses in festem Zustande zu erhalten.

2. Da theoretische Betrachtungen die Annahme einer Umwandlung des Thallohydroxyds in Thallooxyd in der Lösung unterhalb 100° nahe legten, wurde zwischen 0 und 100° die Löslichkeitskurven sowohl des TlOH wie des Tl_2O bestimmt, sie erwiesen sich als identisch.

3. Der Dissoziationsdruck des Thallohydroxyds wurde gemessen. Es erwies sich der aus der Reaktionswärme des Vorganges

$$2\,TlOH = Tl_2O + H_2O$$

berechnete Dissoziationspunkt von 78° als zu niedrig, er wurde zu 139° gefunden. Dementsprechend sind die aus den Dissoziationsspannungen berechneten Wärmetönungen durchweg gröfser, als die von Thomsen l. c. gefundene.

4. Es wurde beobachtet, dafs sich das Thallohydroxyd unter der Einwirkung der Lichtstrahlen verändert. Doch gelang es noch nicht, die durch das Licht hervorgerufene chemische Reaktion zu bestimmen.

II. Teil.

Die thermische Bildung des Kaliummanganats aus Braunstein und Kaliumhydroxyd.

Die mannigfaltige Art und Weise, in welcher das Mangan imstande ist, seine Valenzen gegenüber dem Sauerstoff zu betätigen, unterstützt durch die dabei in Erscheinung tretenden äufserst sinnfälligen Farbenphänomene, sowie durch die technische Bedeutung der Reaktionsprodukte, haben dasselbe schon seit langem zu einem vielumworbenen Gegenstand der chemischen Forschung gemacht. Eine ausführliche Zusammenstellung der einschlägigen älteren Literatur ist von Askenasy und Klonowski am Anfang ihrer die Manganatbildung behandelnden Arbeit[1] gegeben worden. Es sei daher gestattet, nur das Notwendigste, was zum Verständnis der folgenden Untersuchungen erforderlich ist, ins Gedächtnis zurückzurufen.

Trägt man Braunstein in geschmolzenes Kalihydrat ein, so färbt sich dasselbe grün unter Bildung von Kaliummanganat (K_2MnO_4) und erstarrt zu einer leicht pulverisierbaren hygroskopischen Masse, sobald auf 2 Mol Kalihydrat ungefähr 1 Mol Braunstein vorhanden ist. Das so erhaltene anfänglich bei seiner Auflösung in Wasser nur wenig Manganat und viel Braunstein liefernde Reaktionsprodukt absorbiert zwischen 300 und 500° C begierig den Sauerstoff der Luft unter weiterer Manganatbildung.

Die Gleichung, nach welcher diese Reaktion geschieht, geben Askenasy und Klonowski in der Form:

$$MnO_2 + 2KOH + {}^1/_2O_2 = K_2MnO_4 + H_2O.$$

Wie aus den folgenden Untersuchungen hervorgehen wird, ist es jedoch kaum anzunehmen, dafs die Abspaltung des Wassers erst während der Sauerstoffaufnahme erfolgt, vielmehr ist es höchstwahrscheinlich, dafs der Braunstein zunächst mit dem Kalihydrat reagiert nach der Gleichung:

$$MnO_2 + 2KOH = K_2MnO_3 + H_2O$$

und dafs das so entstandene Kaliummanganit sich unter Sauerstoffaufnahme in Manganat umwandelt. Askenasy und Klonowski wollen zwar beobachtet haben, dafs die Sauerstoffaufnahme in trockener

[1] *Z. f. Elektrochem.* **1910**, S. 104.

Luft leichter erfolgt, als in feuchter, demzufolge man die Reaktionsgleichung in der ersten Form ansetzen müfste. Doch ist es mir nicht gelungen diese Beobachtung zu bestätigen.

Würde es sich bei dem betrachteten Vorgang um die Erreichung eines Gleichgewichtszustandes zwischen dem Sauerstoff der Gasphase und den Oxydationsstufen des Mangans handeln, im Sinne der obigen Gleichung, so müfste für jede Temperatur und jeden Partialdruck des Wasserdampfes ein bestimmter Partialdruck des Sauerstoffs existieren, oberhalb dessen sich das gesamte Mangan beim Vorhandensein genügender Mengen Kali in das Anhydrit MnO_3 bzw. sein Kalisalz verwandeln mufs. Nach den Untersuchungen von Askenasy und Klonowski besitzt das Kaliummanganat erst bei ca. 600° C einen Sauerstoffdruck von $^1/_5$ Atm. Es müfste also bei Temperaturen unter 600° C möglich sein, mit Hilfe der atmosphärischen Luft vollständige Oxydation zu erzielen. Dem widerspricht die Erfahrung. Askenasy hat bei seinen Versuchen niemals wesentlich mehr als eine Ausbeute von 60—65% Manganat bezogen auf das angewandte KOH erhalten, und es blieb anscheinend ohne jeden wesentlichen Einfluſs auf diese maximale Ausbeute, ob er atmosphärische Luft oder reinen Sauerstoff als Oxydationsmittel verwendete. Eine analoge Erscheinung hat neuerdings Sackur[1] gefunden, welcher die Oxydationsverhältnisse des Mangans in geschmolzenen Alkalikarbonaten studiert hat. Er leitete atmosphärische Luft durch eine unmittelbar über ihren Schmelzpunkt befindliche Schmelze von Kaliumkarbonat, welcher er zuvor eine gewisse Menge Braunstein oder Mn_2O_3 zugesetzt hatte. Durch zeitweises Abpipettieren der Schmelze und Bestimmen des Verhältnisses aktiver Sauerstoff (d. h. desjenigen Sauerstoffs der über die Formel MnO hinaus an das Mangan gebunden ist) zu Mangan in der entnommenen Probe, konnte er dann den Verlauf der Oxydation verfolgen. Gleichzeitig fing er die durch das Säureanhydrid des Mangans aus dem Kalikarbonat verdrängte Kohlensäure in einem Liebigschen Apparat auf, und konnte so auch die Menge Alkali bestimmen, die an das Mangan gebunden wurde. In vielen übereinstimmenden Versuchen fand er, dafs auch hier keine vollständige Oxydation des Mangans zu MnO_3 erreichbar ist, dafs vielmehr die Sauerstoffaufnahme zum Stillstand gelangt, sobald der Oxydationsgrad[2] 1.60 erreicht ist, und zwar ist dieser Endzustand unabhängig

[1] *Ber.* **43**, 381. 448; **44**, 777.

[2] Unter Oxydationsgrad versteht Sackur das Verhältnis Atome aktiver

von dem Mengenverhältnis des angewandten Lösungsmittels, sowie vom Partialdruck des eingeleiteten Sauerstoffs; denn selbst wenn man nach beendeter Oxydation fast reinen Stickstoff durch die Schmelze leitete, war keine Abnahme des Sauerstoffgehaltes zu beobachten. Hieraus und aus dem Ergebnis seiner Kohlensäurebestimmungen zieht Sackur den Schlufs, dafs in dem Schmelzflusse des Kaliumkarbonats eine wohl definierte Manganverbindung von der Formel

$$Mn_5O_{13}.8K_2O$$

vorliegt, die er als Kaliummanganimanganat bezeichnet, und welche in wässeriger Lösung momentan unter Bildung von K_2MnO_4, KOH und MnO_2 zerfällt. Bei den ersten Versuchen glaubte Sackur dem in der Schmelze entstandenen stabilen Körper die Formel $Mn_5O_{13}.5K_2O$ zuerteilen zu müssen, doch stellte sich das später als ein Irrtum heraus und es wurde nur die intermediäre Bildung dieses Körpers vermutet, da auch bei den Versuchen von Askenasy und Klonowski die Oxydation des Braunsteins nur unwesentlich über den Oxydationsgrad 1.6 (60% K_2MnO_4) hinausging.

Angesichts dieser Tatsache schien es wünschenswert, die Verbindungen

$$Mn_5O_{13}.5K_2O \text{ und } Mn_5O_{13}.8K_2O$$

nach Möglichkeit rein darzustellen und die Abhängigkeit ihrer Sauerstoffdrucke von der Temperatur zu bestimmen. Wir wollen im folgenden der Kürze halber für die auf thermischem Wege erhaltenen Körper wechselnden Sauerstoff- und Mangangehaltes den Namen Manganimanganate beibehalten, obgleich es sich, wie sich später herausstellen wird, dabei nicht immer um chemische Verbindungen handelt.

Experimentelles.

Bei der Herstellung der erforderlichen Präparate wurden im allgemeinen die von Askenasy und Klonowski l. c. beschrittenen Wege eingeschlagen. Abgewogene Mengen reinen Braunsteins hergestellt nach der von R. J. Meyer und Rötgers[1] angegebenen

---

Sauerstoff zu Mole Mangan in einer abgemessenen Probe der Substanz:

für K_2MnO_4 ist dasselbe $\frac{3-1}{1} = 2.00$

„ K_2MnO_3 „ „ $\frac{2-1}{1} = 1.00$

[1] *Z. anorg. Chem.* **57**, 104.

Methode, wurden in entsprechenden Mengen geschmolzenen Kaliumhydroxyds, dessen Prozentgehalt vorher durch Titration mit Salzsäure bestimmt worden war, im Ni-Tiegel eingetragen und das so entstandene feinkörnige Aggregat in der Reibschale pulverisiert. Hierauf wurde dasselbe in ein mit einem Gaseinleitungsrohr versehenes Glasgefäfs gebracht und im elektrischen Ofen unter ständigem Durchleiten von trockener Luft auf 300—500° C erhitzt. Oft gelang ein vollständig staubfeines Pulverisieren erst nach 12—15 stündigen Erhitzen. Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wurde eine abgewogene Menge nach der Methode von Bunsen mit Salzsäure gekocht und das entwickelte Chlor in Jodkalium aufgefangen und titriert. In dem im Destillierkolben verbleibenden Rückstand wurde das Mangan nach der Methode von Volhard bestimmt, die in der von Sackur[1] angegebenen Weise zur Ausführung gelangte. Zur Messung der Dissoziationsdrucke wurde im wesentlichen der Apparat verwendet wie er in Teil I, Fig. 6 beschrieben worden ist; nur der jenseits des U-Rohres *N* liegende Teil erfuhr eine den Umständen entsprechende Abänderung, die in Fig. 9 wiedergegeben ist. Das Rohr *N* wurde mit einem Phosphorpentoxydrohr versehen, um die den alkalischen Präparaten stets mit Hartnäckigkeit anhaftenden Spuren Wasserdampfes mit Sicherheit von der Druckwirkung ausschliefsen zu können und weiter geführt bis zu dem elektrischen Ofen *O*. An seinem unteren Ende wurde ein langhalsiger Platinkolben von ungefähr 8 cm Länge und 5 ccm Inhalt angeschmolzen, der zuvor mit einer abgewogenen Menge der zu untersuchenden Substanz beschickt worden war. Da sich schon bei den ersten Versuchen zeigte, dafs eine Entnahme von Sauerstoff eine Erniedrigung des Dissoziationsdruckes zur Folge hatte, und auch von Askenasy und Klonowski Ähnliches beobachtet worden war, so wurde, um die mit der Sauerstoffentnahme verbun-

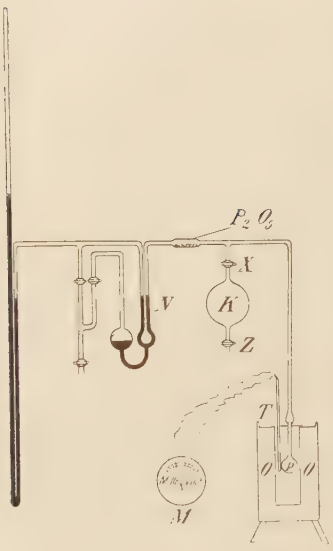

Fig. 9.

[1] *Ber.* **43**, 382.

denen Druckänderungen quantitativ verfolgen zu können, zwischen dem Platinkolben P und dem P_2O_5-Rohr ein nach einer Glaskugel K vom Volumen 121.3 ccm führendes Rohr abgezweigt. Die Glaskugel war mit zwei absolut dicht schliefsenden mit Ramsaygrease gefetteten Hähnen X und Z versehen, welche es gestatteten, dieselbe, sowohl gegen den Reaktionsraum, wie gegen die Atmosphäre abzuschliefsen. Sollte während der Messung ein bestimmtes Quantum Sauerstoff herausgenommen werden, so wurde die Kugel K mit der Quecksilberpumpe evakuiert, dann der Hahn X geöffnet und am Manometer derjenige Druck abgelesen, bei welchem der Hahn wieder geschlossen wurde. Aus der Boyle-Mariotteschen Gleichung ergab sich dann die entfernte Menge Sauerstoff. Für die hierauf erfolgte Berechnung der Oxydationsgrade wird im theoretischen Teil ein Beispiel gegeben werden. Im übrigen wurde der Apparat in der im ersten Teil angegebenen Weise bedient. Die Temperaturmessung geschah mit Hilfe des Platin-Iridium-Thermoelementes T, dessen elektromotorische Kraft an einem Millivoltmeter von Kaiser und Schmidt abgelesen wurde. Vor Beginn der Versuche wurde das Thermoelement mit einem in der Deutschen Reichsanstalt geeichten Thermoelement verglichen und durch Bestimmung der Schmelzpunkte des reinen Aluminiums (657°), Chlorkaliums (776°) und Chlornatriums (805°) geprüft.

Bevor zur Messung der Manganimanganate übergegangen wurde, wurde ein Versuch angestellt, die Dissoziationsdrucke des reinen Braunsteins zu bestimmen, welcher insofern ein gewisses Interesse bot, als die Untersuchungen von Askenasy und Klonowski nach der statischen Methode andere Werte geliefert haben als die von R. I. Meyer und Rötgers l. c. nach der dynamischen Methode erhaltenen. Der Grund hierfür könnte vielleicht in der verschiedenen Herstellungsmethode des MnO_2 gesucht werden, welche die beiden Autoren zur Verwendung gelangen liefsen. Leider erwies sich das hier benutzte nach Meyer und Rötgers hergestellte Präparat als so reaktionsträge, dafs es, obwohl mehrere Tage darauf verwendet wurden, nicht gelang, zuverlässige Messungen anzustellen. Die Einstellung des Gleichgewichts erfordert sehr lange Zeiträume und geht oft aus unerklärlichen Gründen sprungweise vonstatten. Da die Reaktion

$$2\,MnO_2 = Mn_2O_3 + O$$

bei diesem Präparat scheinbar nicht reversibel ist, und Temperaturschwankungen bei so langer Dauer des Versuches unvermeidlich

sind, so ist es bei der Steilheit der Braunsteinkurve sehr schwer, übereinstimmende Werte zu erzielen. Der zuverlässigste Wert, der erhalten werden konnte, wurde bei ca. 572° C zu 816 mm Quecksilber gefunden, also in leidlicher Übereinstimmung mit dem von Meyer und Rötgers zu 564° C bestimmten Dissoziationspunkt.

Die Dissoziationsdrucke der Manganimanganate.

1. Versuch.

(Kaliummanganimanganat aus Braunstein und KOH — Präp. 1a.)

11.40 g 88.5%iges KOH wurden im Ni-Tiegel geschmolzen und 7.820 g MnO_2 entsprechend der Zusammensetzung 1 Mol Mn zu 1 Mol K_2O wurden zugesetzt. Die erstarrte Schmelze wurde pulverisiert und im elektrischen Ofen unter Durchleitung von trockener Luft erhitzt. Vor dem Analysieren wurde jedesmal sorgfältig im Achatmörser pulverisiert. Den Fortgang der Sauerstoffaufnahme zeigt Tabelle 5. Die erste Reihe enthält die Temperaturen in Celsiusgraden, die zweite enthält die Anzahl Stunden, welche die Erwärmung währte in fortlaufender Reihenfolge, die dritte den jeweilig erreichten Oxydationsgrad.

Tabelle 5.

t in °	Stunden	O/Mn
410°	10	1.35
400	8	1.48
400	4	1.50

Beim Oxydationsgrad 1.50 wurde der Versuch abgebrochen und der Platinkolben P (Fig. 9) mit 2.51 g der Substanz beschickt. Anfangs befanden sich im Gramm derselben $7.61 \cdot 10^{-3}$ g-Atome aktiver Sauerstoff und $5.07 \cdot 10^{-3}$ Mole Mangan. In Tabelle 6 sind die erhaltenen Druckwerte aufgezeichnet. Die erste horizontale Reihe enthält die aus dem Reaktionsraum mit Hilfe der Kugel K entnommenen Kubikzentimeter Sauerstoff bei 760 mm Druck und 25° C. In den Vertikalreihen sind unter t die Temperaturen in Celsiusgrad, unter p die Dissoziationsdrucke in Millimeter Quecksilber angegeben.

Fig. 10 zeigt die Drucke als Funktionen der Temperatur. Wie ersichtlich verläuft die Kurve des Dissoziationsdruckes nach jeder Sauerstoffentnahme tiefer als zuvor, die gleiche Erscheinung tritt auch bei allen folgenden Versuchen zutage. Die Einstellung des

Tabelle 6.

Entzogener Sauerstoff	0 ccm 760 25°		20.93		14.02		10.25	
	t	*p*	*t*	*p*	*t*	*p*	*t*	*p*
	555°	46	637°	147	567°	18.5	680°	39
	584	97.5	658	188	623	44.5	760	54
	639	216	668	235.5	660	63.2	889	79
	670	300	692	321	686	80.8	991	109
					693	86		
					754	117		
					811	164		
					879	301		

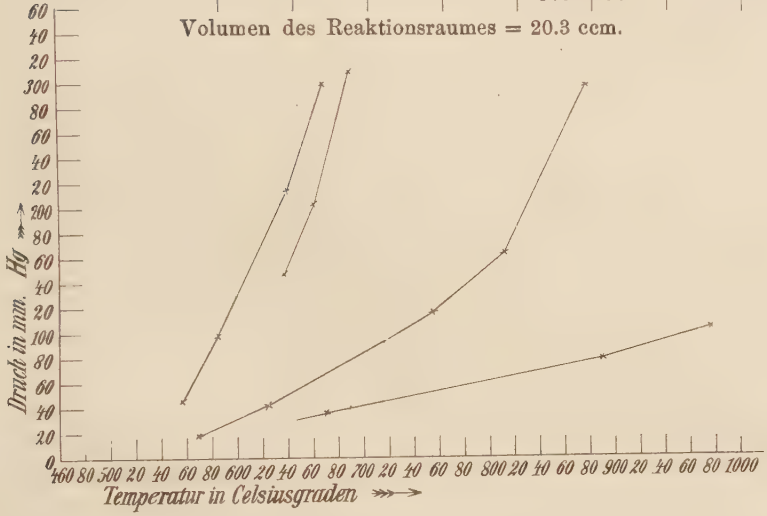

Fig. 10. Dissoziationsdrucke des Manganimanganats aus MnO_2 (Präp. 1a).

Dissoziationsdruckes geht hier ganz im Gegenteil zu demjenigen des Mangandioxyds aufserordentlich rasch vor sich und folgt kleinen Temperaturschwankungen fast momentan, wofür folgende Tabelle 7 ein Beispiel geben soll.

Tabelle 7.

Zeit	*t* in °	*p*
$3^h 40'$	680°	39
$4^h 00'$	760	54
$4^h 15'$	889	79.1
$4^h 20'$	987	102
$4^h 23'$	991	109

2. Versuch.

Präparat 1 b.

Das gleiche Präparat, wie im 1. Falle wurde weitere 12 Stunden auf ca. 310° C erhitzt, wobei sein Oxydationsgrad auf O/Mn = 1.55 stieg. Dann wurden 3.528 g desselben in den Platinkolben gebracht. Ein Gramm enthielt $7.925 \cdot 10^{-3}$ Atomgewicht Sauerstoff und $5.07 \cdot 10^{-3}$ Mole Mangan.

Das Resultat der Druckmessungen ist in Tabelle 8 aufgezeichnet, die Bezeichnungen sind dieselben wie vorher.

Tabelle 8.

Entzogener Sauerstoff	0 ccm 760 25°		24.56		23.20		31.88	
	t	*p*	*t*	*p*	*t*	*p*	*t*	*p*
	478°	4.0	556°	21.5	557°	20.5	587°	45.4
	557	38.5	583	43.3	571	31.0	596	52.0
	595	80.8	613	91.1	597	57.8	645	100
	609	108.5	623	111	601	65	718	213.5
	645	245	655	226.5	653	135	760	289
			669	315.6	648	164	798	327
					655	214	831	345
					668	249	889	524.5
					679	293	882	577
					681	306		
					737	611		

Entzogener Sauerstoff	0.97		25.31		5.61		9.11	
	t	*p*	*t*	*p*	*t*	*p*	*t*	*p*
	617°	73	624°	13.5	720°	20	1050°	63
	676	158	645	17.0	811	34.1	988	50.0
	700	194	732	38.3	846	38.2	969	42.5
	721	218.5	750	44.3	871	45.6	950	34.3
	757	258	808	68.5	908	58.4	911	25
	776	284	869	83.2	938	66	855	15.7
	808	283	916	104.5	965	79	793	9
	848	330.5	921	108	1029	100	761	6
	904	397	974	130				
	912	417	1034	150				
	925	442						
	929	445						

Volumen des Reaktionsraumes 12.88 ccm.

Nachdem die letzte quantitative Sauerstoffentnahme erfolgt war, wurde bei Hahn *Z* (Fig. 9) die Quecksilberpumpe angeschlossen und

während mehrerer Stunden bei einer Temperatur von 1000° evakuiert. Der dann im Kolben verbleibende Rückstand wurde herausgespült und analysiert. Er lieferte beim Behandeln mit verdünnter Kalilauge eine mäfsig grün gefärbte Lösung und einen unlöslichen Rückstand. Der lösliche Anteil ergab, dafs in der im Kolben

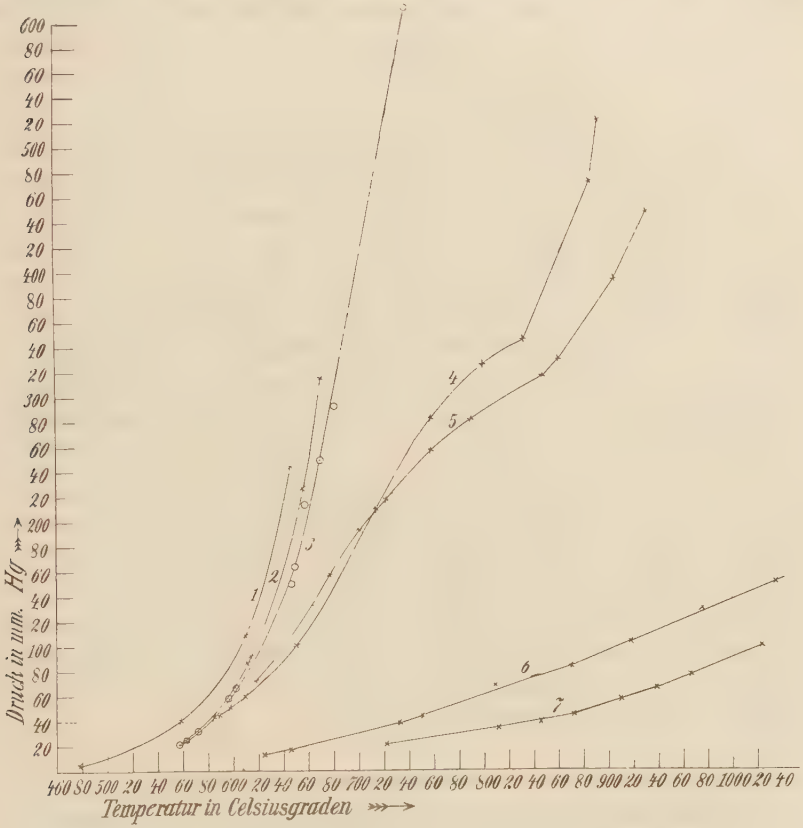

Fig. 11. Dissoziationsdrucke des Manganimanganats aus MnO_2 (Präparat 1b).

zurückgebliebenen Substanz noch 3.2% K_2MnO_4 enthalten waren. Das Gesamtverhältnis O/Mn wurde zu 1.03 gefunden. Dies weist darauf hin, dafs als Endresultat der Dissoziation ein Körper von der Zusammensetzung K_2MnO_3 und dem Oxydationsgrad 1.00 entsteht, welcher keinen Sauerstoffdruck besitzt, doch werden die letzten Reste des abzuspaltenden Sauerstoffs mit grofser Hartnäckigkeit festgehalten.

Die in Fig. 11 wiedergegebenen Druckdiagramme zeigen in der Nähe von 830° eine merkwürdige Erscheinung. Zunächst nimmt

die Steigung der Kurven 4 und 5 stetig ab, nachdem dieselben einen Wendepunkt durchschritten haben, was leicht auf einer während der Messung zunehmenden Verarmung der Druck liefernden Substanz an Sauerstoff zurückgeführt werden kann, deren Oxydationsgrad ja ständig in demselben Mafse abnimmt, wie Sauerstoff zur Erfüllung des Reaktionsraumes benötigt wird. Bei obiger Temperatur aber tritt ein plötzliches unerklärtes erneutes Ansteigen der Kurve ein. Da der zur Verwendung gelangte und aus Nitrat hergestellte Braunstein noch Spuren von Salpetersäure enthielt (auch Meyer und Rötgers geben an, dafs die letzten Reste der Salpetersäure nur schwer aus dem Braunstein entweichen), so lag die Vermutung nahe, dafs bei dieser Temperatur eine Zersetzung des vielleicht vorhandenen Nitrats vor sich geht, und die entstehenden nitrosen Gase, ohne den Partialdruck des O_2 zu beeinflussen, den Gesamtdruck erhöhen, zumal die Quecksilberkuppe im U-Rohre *N* deutliche Anzeichen einer chemischen Veränderung erkennen liefs. Es wurde daher zunächst bei der 4. Messungsreihe (Tabelle 8) die höchste Temperatur konstant erhalten, und entgegen allen vorhergehenden Erfahrungen ein langsamer zeitlicher Anstieg des Druckes beobachtet. Dann wurde der Kolbeninhalt von aufsen abgeschreckt, und der im Reaktionsraum zurückgebliebene Sauerstoff herausgepumpt in der Hoffnung, die Verunreinigungen würden mit herausgeschafft werden. Die dann resultierende Messungsreihe 5 zeigt aber dieselbe Erscheinung, wenn auch in etwas geringerem Mafse. Daher wurde dasselbe Präparat ($Mn:K_2O = 1$) noch einmal aus Mn_2O_3 und KOH hergestellt, nachdem der Braunstein zuvor auf Rotglut erhitzt und zerstört worden war.

3. Versuch.

(Kaliummanganimanganat aus Mn_2O_3 und KOH. — Präp. 2.)

10.18 g 88.5 %iges KOH wurden geschmolzen und mit 6.28 g Mn_2O_3 entsprechend dem Verhältnis $Mn:K_2O = 1$ versetzt. Die Schmelze erstarrt hierbei nicht wie beim Zusatz von Braunstein, sie ist anfangs zähflüssig und erstarrt erst beim Abkühlen. Schreckt man jedoch den Ni-Tiegel von aufsen durch kaltes Wasser ab, so springt die Schmelze von den Wandungen los und läfst sich einigermafsen gut entfernen. Das so entstandene Produkt ist hellgrün, enthält viel überschüssiges Kali, und ist infolgedessen stark hydroskopisch und schwer pulverisierbar. Es wurde daher zunächst im Stahlmörser nach Möglichkeit zerkleinert. Das vollständige Pulveri-

sieren gelang jedoch, nachdem es einige Stunden im elektrischen Ofen unter Luftzufuhr erhitzt worden war, wobei es sich unter rascher Sauerstoffaufnahme mit sichtbarer Geschwindigkeit dunkelviolett färbte und ein poröses Gefüge annahm.

Tabelle 9 läfst den zeitlichen Anstieg des Sauerstoffgehaltes erkennen. Die Bezeichnungen sind dieselben wie in Tabelle 5.

Tabelle 9.

t in °	Stunden	O/Mn
ca. 300	16	1.19
390	3	1.25
395	15	1.46
345	39	1.66
310	21	1.66

2.49 g des zuletzt erhaltenen Produktes vom Oxydationsgrad 1.66 wurden in den Platinkolben eingeführt. Das Gramm enthielt

Tabelle 10.

Entzogener Sauerstoff	0 ccm $\frac{760}{25°}$		33.95		27.7	
	t	p	t	p	t	p
	449°	4.8	548°	19	634°	108.5
	521	15.4	571	32.5	671	151.5
	596	95	634	134	701	185.5
	599	104	665	265	720	202
	657	372	678	344	742	223
	668	490	710	500	759	236.6
					819	255
					829	255.5
					888	278
					967	312
Entzogener Sauerstoff	5.45		6.42		6.54	
	t	p	t	p	t	p
	648°	22.1	640°	5.1	847°	17
	720	47	680	8.5	879	23
	809	71	727	15.1	962	47
	911	135	786	29	989	52.1
	989	180	821	41		
			901	60.5		
			929	70.7		
			987	94		

Volumen des Reaktionsraumes 16.7 ccm.

$8.13 \cdot 10^{-3}$ Atomgewichte Sauerstoff und $4.89 \cdot 10^{-3}$ Mole Mangan. Die Resultate der Druckmessungen zeigt Tabelle 10.

Sonderbarerweise zeigt auch das zugehörige, in Fig. 12 wiedergegebene Druckdiagramm des aus salpetersäurefreiem Mn_2O_3 hergestellten Präparates ähnliche Anomalien, wie die in Fig. 11 erwähnten. Der Druck bleibt auf Kurve 3 in dem ganzen zwischen

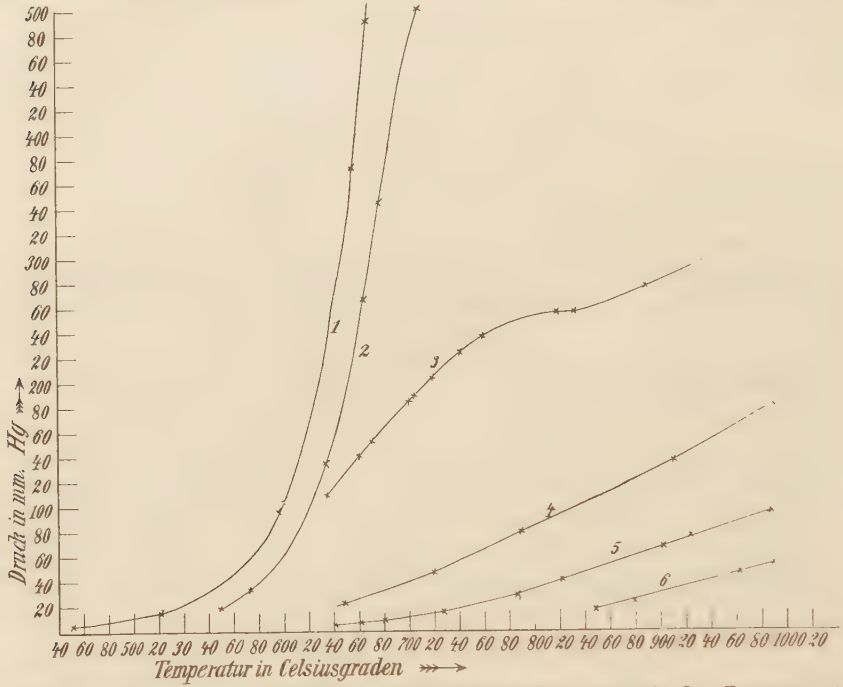

Fig. 12. Dissoziationsdrucke des Manganimanganats aus Mn_2O_3 (Präparat 3).

819 und 829° liegenden Temperaturintervall konstant, um erst dann wieder, nachdem dieses überschritten ist, anzusteigen. Noch deutlicher tritt die beobachtete Störung bei einem Präparat hervor, welches in folgender Weise hergestellt wurde, und das aus diesem Grunde hier erwähnt werden möge.

4. Versuch.

Präparat 3.

11.56 g 88.5 %iges KOH wurden geschmolzen und mit 14.39 g Mn_2O_3 entsprechend dem Verhältnis $Mn:K_2O = 2$ versetzt. Das so erhaltene Präparat wurde wie im vorhergehenden pulverisiert und unter Luftzufuhr im elektrischen Ofen auf 300—400° erhitzt. Schon nach 16 stündigem Erhitzen hatte es einen Oxydationsgrad von 1.05

erreicht, welcher trotz wiederholten langandauernden Durchleitens von Luft bei den verschiedensten im angegebenen Intervall liegenden Temperaturen sich nicht mehr änderte. Eine leicht anzustellende Berechnung zeigt, dafs der Oxydationsgrad 1.05 der Zusammensetzung $2(Mn_5O_{13}.5K_2O) + 5Mn_2O_3$ entspricht. Es hat sich also nur dasjenige Mangandioxyd weiter oxydieren können, welches das zur Neutralisation einer zweibasischen Säure mit einem Atom Mangan erforderliche Kali vorfand, und zwar ist auch hier die Oxydation nicht bis zur Bildung von K_2MnO_4 fortgeschritten, sondern sie hat in der häufig beobachteten Weise beim Oxydationsgrad 1.6 Halt gemacht. Das Kurvenbild, welches bei der Untersuchung des so erhaltenen Präparates resultierte, gleicht im allgemeinen dem der vorhergehenden, nur wurden anfangs höhere Druckwerte gefunden, deren einige sogar bis auf die von Askenasy bestimmte Dissoziationsdruckkurve des Braunsteins fielen, wahrscheinlich hatten sich aus dem überschüssigen Mn_2O_3 unter den angegebenen Verhältnissen geringe Mengen Braunsteins gebildet.

Besonders erörtert mögen hier nur diejenigen Kurven werden, bei denen die genannten Anomalien auftreten. Den in den Platinkolben gegebenen 3.841 g Substanz, die pro Gramm $7.50 \cdot 10^{-3}$ Atomgewicht Sauerstoff und $7.05 \cdot 10^{-3}$ Mole Mangan enthielten, waren bis zur Erreichung der in Tabelle 11 wiedergegebenen Druckwerte in Summa 64.7 ccm Sauerstoff entzogen worden.

Tabelle 11.

Zeit	t in °	p	Zeit	t in °	p
$10^h 20'$	647°	55.4	$2^h 48'$	882°	99
$10^h 50'$	701	92.6	$2^h 50'$	919	113
$11^h —$	763	135.0	$3^h —$	832	73
$11^h 25'$	792	151	$3^h 15'$	816	70.6
$11^h 30'$	797	144	$3^h 20'$	809	69.0
$11^h 35'$	800	139.6	$3^h 30'$	806	73.2
$11^h 38'$	801	132.5	$3^h 35'$	799	89.4
$11^h 43'$	804	124.4	$3^h 38'$	786	82
$11^h 47'$	806	119	$3^h 43'$	774	73
$12^h —$	809	112.1	$3^h 50'$	707	40
$12^h 15'$	809	110.5	$3^h 55'$	683	30
$12^h 35'$	817	106.7	$4^h —$	648	12
$1^h 40'$	831	91			

Die in Tabelle 11 enthaltenen Werte zeigen auf Koordinatenpapier das in Fig. 13 wiedergegebene Bild. Bei etwa 790° tritt

plötzlich mit steigender Temperatur ein heftiges Sinken des Druckes ein, das auch noch langsam fortschreitet, wenn die Temperatur konstant gehalten wird. Dieses Sinken währt ungefähr bis 830°, von wo an die Kurve wieder erst allmählich, dann stärker ansteigt. Geht man jetzt wieder mit der Temperatur zurück, so bewegt man sich auf einer Kurve, die etwas tiefer verläuft als die Erwärmungskurve, die aber zwischen 810 und 790° ganz dasselbe merkwürdige Phänomen

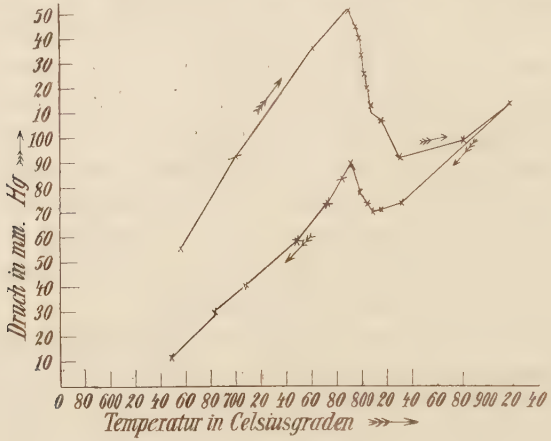

Fig. 13.

zeigt, wie die erste. Die Ursache der Druckabnahme mit steigender Temperatur ist also in einem reversiblen Vorgang zu suchen. Da die Präparate stets gewisse Mengen von Kaliumkarbonat enthalten, so liegt der Verdacht nahe, dafs dieses vielleicht beim Schmelzen in dem fraglichen Temperaturintervall den drucklieferndn Körper lösen und bei seinem Erstarren wieder freigeben könnte, wodurch dann eine so merkwürdige Erscheinung bedingt werden könnte. Doch wurde dieses Problem nicht weiter verfolgt, da es für die vorliegende Arbeit keine wesentliche Bedeutung besitzt.

5. Versuch.

(Manganimanganat mit 8 Molekülen K_2O aus Braunstein — Präp. 4.)

Nachdem nunmehr die Dissoziationsdrucke derjenigen Produkte, welche auf 1 Atom Mangan 1 Molekül K_2O enthielten, also dem zuerst von Sackur vermuteten Manganimanganat von der Formel $Mn_5O_{13}.5\,K_2O$ entsprachen, an vielen Beispielen untersucht worden waren, wurde ein Präparat hergestellt, das auf 5 Atome Mangan 8 Moleküle K_2O enthielt.

10.42 g 88.5%iges KOH wurden im Schmelzfluſs mit 18.32 g MnO_2 entsprechend dem Verhältnis $Mn:K_2O = 5:8$ vereinigt. Das so erhaltene Reaktionsprodukt wurde wie bisher pulverisiert und im elektrischen Ofen in der bekannten Weise der Einwirkung des Luftsauerstoffs unterworfen.

Tabelle 12 gibt den zeitlichen Fortgang der Sauerstoffaufnahme wieder.

Tabelle 12.

t in °	Stunden	O / Mn
380	6	1.25
400	10	1.54
350	20	1.59
280	12	1.59
380	32	1.59

Wie aus den Zahlen der dritten Kolumne hervorgeht, kommt hier die Sauerstoffaufnahme genau wie es Sackur in den geschmolzenen Alkalikarbonaten beobachtete ungefähr beim Oxydationsgrad 1,6 zum absoluten Stillstand. Es war also anzunehmen, falls die resultierenden Körper identisch sind, daſs das vorliegende Präparat bei der Untersuchung im Meſsapparat bis 1000° keine meſsbaren Drucke besitzen würde. Diese Annahme bestätigte sich.

2.46 g wurden in den Kolben gegeben. Anfangs zeigte sich schon bei tiefen Temperaturen ein erheblicher Druck, aber schon beim einmaligen Öffnen der evakuierten Kugel sank dieser Druck so tief, als ob aus der Substanz nichts nachgeliefert würde. Es wurde daher die Temperatur gleich auf 1000° gesteigert und nachdem durch öfteres Verbinden der evakuierten Kugel mit dem Reaktionsraum insgesamt 7.58 ccm $= 0.62 \cdot 10^{-3}$ Atomgewichte Sauerstoff (Normalbedingungen) entzogen worden waren, war selbst bei Steigerung der Temperatur über 1000° kein wahrnehmbarer Druck mehr vorhanden. Die zurückgebliebene Substanz hatte den Oxydationsgrad O/Mn 1.54. Daſs der Oxydationsgrad der nicht dissoziierenden Substanz nicht den theoretisch geforderten Wert 1.6 besitzt, hat höchstwahrscheinlich darin seinen Grund, daſs bei der Zubereitung der Schmelze stets ein kleiner Teil des angewandten Hydroxyds infolge des beim Entweichen der Wasserdämpfe auftretenden Schäumens verspritzt, wodurch dann immer ein kleiner Überschuſs an Mangan vorhanden ist. Die Aufnahme von Kohlen-

säure aus der Luft wirkt vermutlich in demselben Sinne. Auch sind die auf trockenem Wege hergestellten Substanzen unmöglich durch und durch homogen, so dafs es als ein befriedigendes Resultat anzusehen ist, wenn die wahren Verhältnisse mit einiger Annäherung erfüllt sind. Ein wesentlich besseres Resultat als in den bisherigen Versuchen wurde im folgenden erzielt, indem die Substanz auf feuchtem Wege erhalten wurde. Bevor wir jedoch zum nächsten Versuch übergehen, möge ein Versuch Erwähnung finden, der zwar erst später angestellt wurde, aber in seinen Ergebnissen sich den hier gemachten Beobachtungen anschliefst. — Eine beliebige Menge reinen Kaliummanganats hergestellt nach der im folgenden beschriebenen Methode, wurde in geschmolzenes Kali eingetragen und eine Probe herauspipettiert und analysiert. Die Analyse ergab den Oxydationsgrad 1.6, das Manganat hatte sich also zersetzt unter Bildung der Verbindung $Mn_5O_{13}.8K_2O$ nach der Gleichung:

$$5\,K_2MnO_4 + 6\,KOH = Mn_5O_{13}.8\,K_2O + 3H_2O + O_2.$$

6. Versuch.

(Reines Kaliummanganat.)

Reines Kaliummanganat wurde hergestellt durch Eintragen von Kaliumpermanganat in siedende starke Kalilauge. Das Permanganat zesetzt sich hierbei nach der Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 2\,KOH = 2\,K_2MnO_4 + H_2O + {}^1/_2O_2$$

und das in konzentrierter Kalilauge schwer lösliche K_2MnO_4 scheidet sich als dunkel kristallinische Masse ab. Diese wurde zentrifugiert, abgesaugt und mit einer konzentrierten Kaliumkarbonatlösung gewaschen. Das so erhaltene Präparat wurde über P_2O_5 getrocknet und mehrmals analysiert. Der aus den Analysenresultaten berechnete Oxydationsgrad schwankte zwischen den Werten 1.99 und 2.01, so dafs 2.00 als der wahre Oxydationsgrad angenommen werden mufste. Der Gehalt an reinem K_2MnO_4 betrug 91.3 %.

2.278 g dieser Substanz entsprechend 2.077 g reinem K_2MnO_4 wurden in den Platinkolben gebracht und die in der folgenden Tabelle 13 enthaltenen Dissoziationsspannungen gemessen. Vor Beginn der eigentlichen Messungen mufste eine kleine Menge Sauerstoff entfernt werden, die entweder von in der Substanz noch vorhandenem, unzersetztem oder beim Auswaschen der Kalilauge neu gebildetem Permanganat herrührte. Dann stellten sich die Gleichgewichte rasch ein und waren gut reproduzierbar. Die in Tabelle 13

Tabelle 13.

Entzogener Sauerstoff	5.12		1.96		16.23		17.14	
	t in °	p	t in °	p	t in °	p	t in °	p
	507	11	503	6.4	600	109.8	606	124
	513	13.2	618	169	642	294	631	234
	516	15.1	653	381.5	667	532.5	633	243.3
	543	27.3					661	469
	561	40.9						
	572	52.6						
	577	60						
	610	138.5						
	614	154.3						
	629	221.0						
	667	531.8						

Entzogener Sauerstoff	16.20		7.20		15.2		7.32	
	t in °	p	t in °	p	t in °	p	t in °	p
	614	130	622	136	650	181	605	58.1
	626	175	573	46	680	240	648	81.6
	662	361	589	62.5	717	288	690	105.6
	665	386	600	77.4	737	307	745	140.4
			631	159.6			799	170
			664	319			847	194
			685	460				

Entzogener Sauerstoff	5.55		2.42		2.83	
	t in °	p	t in °	p	t in °	p
	531	5.9	685	12.5	642	4.1
	586	11	821	37.4	796	17.8
	669	23.3	928	77	866	29
	750	45.2			930	46.3
	833	75				
	881	93				
	918	109				

Vol. des Reaktionsraumes = 16.5 ccm.

enthaltenen Werte sind in Fig. 14 graphisch dargestellt. Wie aus derselben hervorgeht, ist auch hier die Sauerstoffentnahme mit einer Erniedrigung des Dissoziationsdruckes verknüpft, doch tritt diese Erniedrigung erst ein, wenn dem System ein bestimmtes Quantum Sauerstoff entzogen worden ist. Während der ersten vier Messungs-

reihen bewegen wir uns ständig auf der gleichen Kurve, was aufser durch die Zeichnung auch dadurch bestätigt wird, dafs die Resultate der Messungsreihen in der verschiedensten Weise kombiniert die-

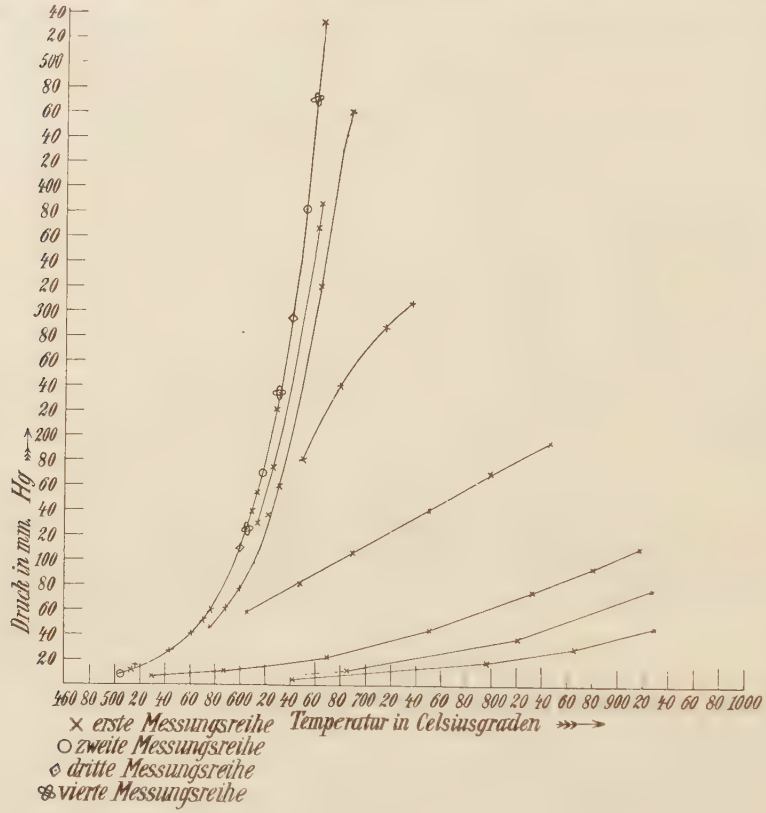

Fig. 14.

selbe Wärmetönung ergeben. In Tabelle 14 sind die berechneten Wärmetönungen wiedergegeben bezogen auf die Zersetzung eines Molekulargewichtes K_2MnO_4.

Tabelle 14.

$T_1 - 272$	$T_2 - 273$	p_1	p_2	Q
614	667	154.3	531.5	19300
577	629	60	221	19100
610	642	138.5	294	19200
606	667	124	531.5	19600
572	618	525	169	18900
			Mittelwert:	19200

Der letzte Punkt, welcher noch zweifellos auf die ursprüngliche Dampfdruckkurve fällt, ist der letzte der vierten Messungsreihe, $t = 661^0$, $p = 469$ mm, ihm entspricht ein Oxydationsgrad der im Kolben enthaltenen Substanz von O/Mn 1.60. Die Punkte der nächsten Messung, welche mit einem Oxydationsgrad von 1.53 anhebt, entfernen sich schon ganz wesentlich von dem ursprünglichen Lauf.

Theoretisches.

Wollen wir uns jetzt darüber klar werden, welcher Zusammenhang zwischen dem Oxydationsgrad der Manganimanganate und ihrem Dissoziationsdruck besteht, und ob derselbe durch die beiden Veränderlichen, Oxydationsgrad und Temperatur eindeutig bestimmt wird, so müssen wir versuchen, aus dem vorhandenen experimentellen Material Aufschluſs über die isotherme Veränderlichkeit des Dissoziationsdruckes zu erhalten. Das konnte nur in der Weise geschehen, daſs die erhaltenen Kurven sorgfältig auf Koordinatenpapier gezeichnet wurden, und dann die zu einer bestimmten Temperatur gehörigen Drucke von dieser Zeichnung abgelesen wurden. Wegen der groſsen Anzahl von Punkten, durch die der Verlauf der meisten Kurven festgelegt war, ist die hierbei eintretende Willkür nicht groſs und übersteigt kaum die Fehler der Messung. Die Isotherme wurde bei 661° C gewählt. Für jeden gefundenen Punkt wurde dann der Oxydationsgrad berechnet. Der dabei eingeschlagene Weg sei hier an einem Beispiel erläutert:

Es handele sich darum, den Oxydationsgrad für den oben erwähnten Punkt $t = 661^0$, $p = 469$ mm (Tabelle 13, 4. Reihe) zu suchen.

Vor Beginn der Messungsreihe sind der Substanz 5.12 + 1.96 + 16.23 + 14.14 ccm Sauerstoff entzogen worden. Auſserdem nimmt der Sauerstoffgehalt der Substanz kontinuierlich in dem Maſse ab, wie der im Reaktionsraume herrschende Druck zunimmt. Das Volumen des Reaktionsraumes beträgt im vorliegenden Falle 16.5 ccm. 16.5 ccm Sauerstoff vom Drucke 469 mm sind gleich 10.2 ccm von Atmosphärendruck, im ganzen ist also die im Kolben vorhandene Substanz um 50.65 ccm Sauerstoff ärmer geworden. Dieselbe enthielt anfänglich insgesamt $21.10 \cdot 10^{-3}$ Atomgewichte aktiven Sauerstoffs und $10.55 \cdot 10^{-3}$ Atomgewichte Mangan. Da die Sauerstoffentnahme bei 25° C vorgenommen wurde, so sind 24.2 ccm = 2.10^{-3} Atomgewichten Sauerstoff. 50.65 ccm sind demnach gleich $4.18 \cdot 10^{-3}$ Atomgewichten und es folgt:

$$O/Mn = \frac{21.10 - 4.18}{10.55} = 1.605.$$

Die folgende Tabelle 15 gibt die für Präparat 1a, 1b und 2, sowie für das reine Kaliummanganat berechneten Oxydationsgrade mit den zugehörigen Dissoziationsdrucken bei 661° C wieder. In Fig. 15 sind die gefundenen Isothermen abgebildet, indem der

Tabelle 15.

Präparat 1a		Präparat 1b	
O / Mn	p	O / Mn	p
1.45	272	1.53	380
1.31	204	1.42	255
1.23	63	1.33	210
1.16	35	1.19	116
		1.08	21

Präparat 2		K_2MnO_4	
O / Mn	p	O / Mn	p
1.60	415	1.605	469
1.395	244	1.49	362
1.215	140	1.44	301
1.155	27	1.343	206
1.095	7	1.302	90
		1.27	21
		1.25	9
		1.22	6

Oxydationsgrad als Abszisse, der zugehörige Druck als Ordinate aufgetragen sind. Ein Blick auf das so entstandene Bild lehrt, dafs als Endprodukt der thermischen Sauerstoffabspaltung, sowohl des aus wässriger Lösung gewonnenen reinen Manganats, sowie auch der auf trockenem Wege erhaltenen Manganimanganate das Kaliummanganit mit dem Oxydationsgrad 1.00 anzusehen ist, welches, wie erwähnt, auch bei 1000° noch keinen mefsbaren Sauerstoffdruck besitzt. Die Isotherme des Kaliummanganats allerdings fällt in ihrem Haupteil so steil ab, dafs es so scheinen will, als ob dieselbe nicht auf den Punkt mit dem Oxydationsgrad 1.00, sondern auf einen weiter nach links liegenden Punkt höheren Oxydationsgrades

zustrebt. Askenasy und Klonowski, welche bei einer von ihnen angestellten ähnlichen Messung die gleiche Beobachtung gemacht haben, fühlten sich aus diesem Grunde veranlafst zu der Annahme, dafs der Endpunkt der Dissoziation schon vor der Bildung des reinen Manganits erreicht würde. Doch wird dieser Einwand entkräftet, einerseits dadurch, dafs die Manganatkurve scharf nach

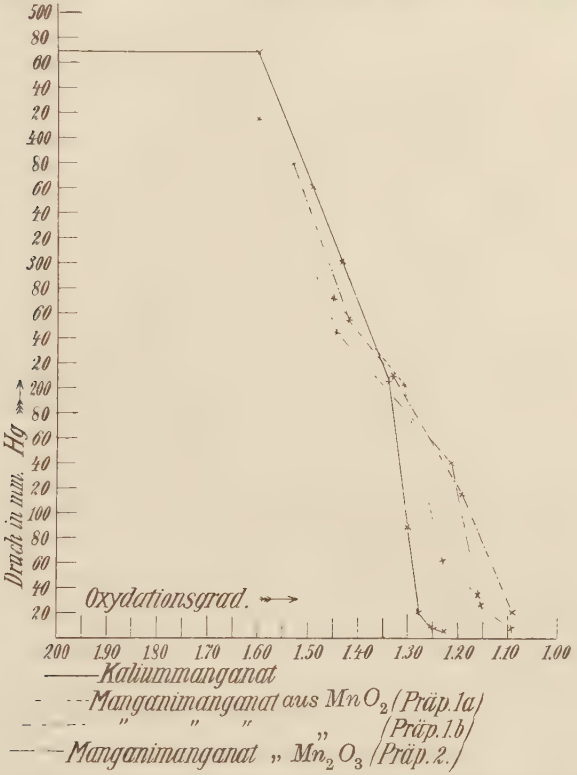

Fig. 15. Isotherme Druckänderungen des Kaliummanganats und der Manganimanganate. $t = 661°$ C.

rechts umbiegt, bevor sie die Abszissenachse erreicht, um sich derselben ganz allmählich zu nähern, andererseits durch den Umstand, dafs die Dissoziationsdrucke der sauerstoffarmen Manganimanganate sämtlich wesentlich höher liegen, als die des entsprechend zersetzten reinen Manganats. Die Manganimanganate liegen stets in äufserst fein verteilter Form vor und besitzen gegenüber dem aus flüssiger Lösung kristallisierten K_2MnO_4 eine wesentlich gröfsere Oberfläche; sie werden also die zuverlässigen Dissoziationsdrucke geben gerade

in dem Gebiete, in welchem eine Verarmung an Sauerstoff an der Oberfläche des Präparates leicht eine Erniedrigung des Druckes hervorrufen kann, die den wahren Tatbestand verdeckt.

Die Erkenntnis übrigens, dafs K_2MnO_3 keinen Sauerstoffdruck äufsert, besitzt einige Bedeutung für die technische Gewinnung des Kaliummanganats aus Braunstein und Kali auf trockenem Wege, denn sie annulliert die von Askenasy aufgestellte Bedingung, dafs hierbei die Temperatur von 460° C, bei welcher reiner Braunstein den Dissoziationsdruck von $^1/_5$ Atm. besitzt, nicht überschritten werden sollte. Die Sauerstoffdrucke des reinen Braunsteins sind ohne jeden Belang, sobald es sich um alkalihaltige Produkte handelt.

Betrachten wir nun die Zersetzungsisotherme des Kaliummanganats für sich, so sehen wir, dafs dieselbe am Beginn horizontal verläuft, entsprechend der Tatsache, dafs sämtliche Punkte der ersten Messungsreihen in Tabelle 15 auf ein und dieselbe Kurve fallen. Erst vom Punkte mit der Abszisse 1.6 an ist sie so stark gegen die X-Achse geneigt, dafs jede neue Entnahme von O_2 von einer entsprechenden Erniedrigung des Dissoziationsdruckes begleitet wird. Die theoretische Deutung dieses Verhaltens ist folgendermafsen:

Das Kaliummanganat und das bei seiner Zersetzung entstehende Kaliummanganit sind imstande, miteinander eine feste Lösung zu bilden. Doch ist ihre gegenseitige Löslichkeit keine unbegrenzte. Mit grofser Wahrscheinlichkeit ist die Lösung gesättigt, sobald 3 Mole K_2MnO_4 auf 2 Mole K_2MnO_3 vorhanden sind, einer Zusammensetzung, die dem Oxydationsgrad 1.6 entspricht. Solange also der Oxydationsgrad des Sauerstoff abspaltenden Kaliummanganats gröfser ist als 1.6, ist der Dissoziationsdruck konstant, da in dem ganzen Intervall freies Manganat als die für den Druck mafsgebende feste Phase vorliegt. Vom Oxydationsgrad 1.6 ab ist das freie Manganat verschwunden, und es ist nur noch die feste Lösung von Manganat in Manganit vorhanden, die nunmehr dem Charakter der Lösungen folgend ihre Eigenschaften und somit auch den Dissoziationsdruck kontinuierlich mit der Zusammensetzung verändert. Die Isothermen der auf thermischem Wege hergestellten Manganimanganate fallen ausschliefslich in den Existenzbereich der ungesättigten festen Lösungen. Aus ihrer Unregelmäfsigkeit geht hervor, dafs der Dissoziationsdruck durch den Oxydationsgrad nur annähernd bestimmt wird und in zweiter Linie eine Funktion der Oberflächenbeschaffenheit ist.

Wenden wir nun diese neu gewonnene Einsicht in die bei der Zersetzung des Manganats sich abspielenden Vorgänge an auf die bei der thermischen Bildung desselben gemachten Erfahrungen, so geht daraus hervor, dafs bei der Oxydation des Manganits durch den Luftsauerstoff lediglich die festen Lösungen von Manganat in Manganit entstehen. Die Sauerstoffaufnahme hört auf, sobald die Sättigungskonzentration derselben erreicht ist. Der Ausscheidung des reinen Manganats aus der festen Lösung setzen sich offenbar Reaktionswiderstände entgegen, über deren Natur wir vorläufig nichts aussagen können. Würde stets nur absolute Sättigung erreicht werden, so dürfte, wenn man den Oxydationsgrad 1.6 als Grenze gelten läfst, die Ausbeute an Manganat nie mehr als 60% des angewandten KOH betragen. In der Tat hat aber Askenasy mehrmals 65.5—65.8% erhalten. Ebenso wurde auch bei meinen Versuchen einmal der Oxydationsgrad 1.66 erreicht. (S. Tabelle 9, Seite 37.) Das deutet darauf hin, dafs auch das Phänomen der Übersättigung hier in Erscheinung tritt. Dieser Fall stünde keineswegs vereinzelt da. Auch Lothar Wöhler, welcher die festen Lösungen der verschiedenen Platinoxyde und des Sauerstoffs, sowie des Kupferoxyds im Kupferoxydul studiert hat, hat zu wiederholten Malen Übersättigungserscheinungen beobachtet; er schreibt:[1] „Die Analogie der festen Lösungen mit den flüssigen ist so weitgehend, dafs sogar die bekannte Übersättigung bei konstanter Temperatur mit dem Dissoziationsgase mit Sauerstoff in einer grofsen Zahl von übereinstimmenden Versuchen zu beobachten war, wobei dann die Auslösung zu der charakteristischen Erscheinung isothermer, spontaner und plötzlicher Drucksteigerung Veranlassung gab". Auch Wöhler hat die Beobachtung gemacht, dafs der Dissoziationsdruck infolge der verschiedenen Oberflächenbeschaffenheit der Substanzen keine absolute Stoffkonstante ist. Doch müfste es möglich sein, durch eine sehr grofse Anzahl von Messungen, die durch die Verschiedenheit der Oberflächen hervorgerufenen Störungen zu eliminieren, und auf diesem Wege vielleicht zu der Erkenntnis zu gelangen, ob die für flüssige Lösungen geltenden Gesetzmäfsigkeiten auch die festen Lösungen beherrschen oder nicht. Z. B. bei den hier angestellten Versuchen scheint die Annahme durchaus berechtigt, dafs die höchsten erhaltenen Werte die jeweils wahrscheinlichsten sind, da als störende Einflüsse ja nur die erwähnten Verarmungserscheinungen der Oberfläche anzusehen sind. Man würde also vielleicht das wahre Bild der Isotherme erhalten, indem man eine Linie zieht,

[1] *Z. f. Elektrochem.* 1911, 99.

welche die übrigen Isothermen von oben berührt. Diese Linie ist anscheinend die Gerade, welche den Endpunkt des horizontalen Verlaufs der Isotherme mit dem Endpunkt der Abszissenachse verbindet.

Interessant ist, dafs die hier vorliegende gesättigte feste Lösung in ihrem Oxydationsgrad der Verbindung $Mn_5O_{13}.8K_2O$ entspricht, welche überhaupt keinen mefsbaren Dissoziationsdruck besitzt und sich nur im Alkaligehalt von ihr unterscheidet. Es ist hierin wieder ein Hinweis darauf zu erblicken, welche enge Beziehungen zwischen Lösung und chemischer Verbindung bestehen und wie unscharf oft die Grenze zwischen beiden wird; denn es sind offenbar dieselben Molekularvalenzen, welche hier einerseits die Sättigungskapazität einer Lösung, andererseits die stöchiometrischen Verhältnisse einer chemischen Verbindung bedingen.

Zusammenfassung.

1. Durch Messung der Dissoziationsdrucke des reinen Kaliummanganats und verschiedener auf thermischem Wege erhaltener Präparate wechselnden Mangangehaltes wurde festgestellt, dafs die durch Temperatursteigerung bewirkte Dissoziation des Kaliummanganates nach der Gleichung:

$$K_2MnO_4 = K_2MnO_3 + {}^1/_2O_2$$

erfolgt, und das hierbei entstehende Manganit mit dem Kaliummanganat eine feste Lösung bildet, deren Sättigung dem Oxydationsgrade 1.6, d. h. der Zusammensetzung

$$3K_2MnO_4.2K_2MnO_3$$

entspricht. Hieraus erklärt sich auch die bei der thermischen Bildung des Kaliummanganats aus Braunstein und KOH gemachte Beobachtung, dafs niemals mehr als einige 60% Ausbeute erreicht werden; denn bei der Oxydation durch den Luftsauerstoff entstehen nur die festen Lösungen nicht aber das reine Manganat.

2. Es wurde beobachtet, dafs die von Sackur [1] in geschmolzenen Karbonaten gefundene Verbindung $Mn_5O_{13}.8K_2O$ auch in reinem Zustande bis zu einer Temperatur von 1000° keine mefsbaren Dissoziationsdrucke liefert.

3. Es wurde beobachtet, dafs sich reines Kaliummanganat zersetzt, wenn man es in geschmolzenes Kaliumhydroxyd einträgt, indem sich ein Reaktionsprodukt vom Oxydationsgrad 1.6 bildet, welches höchstwahrscheinlich der von Sackur gefundenen Verbindung $Mn_5O_{13}.8K_2O$ entspricht.

[1] *Ber.* 44, 777.

Lebenslauf.

Ich, Fritz Bahr, katholischer Konfession, bin geboren am 6. März 1886 als Sohn des Ober-Postsekretärs Robert Bahr zu Liegnitz. Meine erste Ausbildung genofs ich auf dem Liegnitzer Gymnasium, später auf der Liegnitzer Realschule. Diese verliefs ich Ostern 1903 mit dem Einjährigenzeugnis und ging an die Ober-Realschule zu Freiburg in Schlesien, wo ich Ostern 1906 die Reifeprüfung absolvierte. Von hier begab ich mich an die Universität Freiburg im Breisgau, um Chemie zu studieren. Dort hörte ich die Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten: Gattermann, Himstedt, Loevy, Lüroth, Meigen, Meyer, Oltmanns, Osann, Riesenfeld, Seith, Söllner, Trautz, Willgerodt.

Im Sommersemester 1908 siedelte ich an die Universität Breslau über, wo ich am 11. November d. gl. J. mein Verbandsexamen in Chemie bestand. Von hier ab widmete ich mich dem speziellen Studium der Physikalischen Chemie unter Hrn. Professor Dr. Richard Abegg. Ich hörte die Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten: Abegg †, Frech, W. Herz, Hintze, Kneser, Ladenburg †, Lenz, Löffler †, Lummer, Sackur, Cl. Schäfer.

Allen meinen verehrten Lehrern sage ich aufrichtigen Dank für die stete Förderung, die sie meiner wissenschaftlichen Ausbildung zuteil werden liefsen.